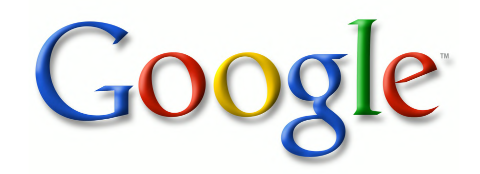
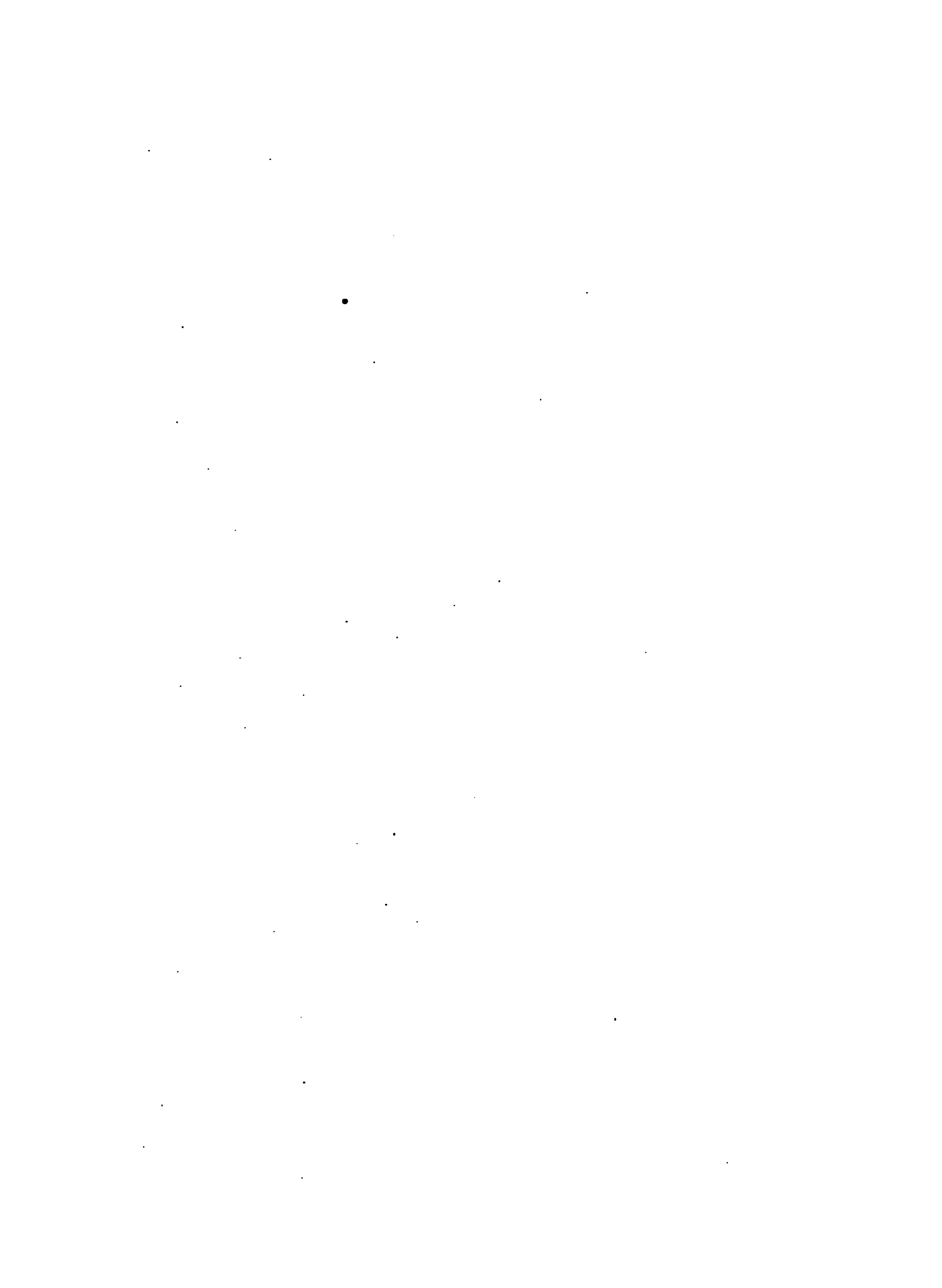



Stanford University Libraries
3 6105 000 643 382

LEN

D CHEMIE.

D LIX.



ANNALEN

DER

PHYSIK UND CHEMIE.

BAND LIX.

ANNALEN

DER

PHYSIK

UND

CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN

VON

J. C. POGGENDORFF.

NEUN UND FUNFZIGSTER BAND.

DER GANZEN FOLGE HUNDERT FÜNF UND DREISSIGSTER.

NEBST VIER KUPFERTAFELN.

LEIPZIG, 1843.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

ANNALEN

DER

PHYSIK

UND

CHEMIE.

ZWEITE REIHE.

HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN

VON

J. C. POGGENDORFF.

NEUN UND ZWANZIGSTER BAND.

NEBST VIER KUPFERTAFELN.

LEIPZIG, 1843.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Inhalt

des Bandes LIX der Annalen der Physik und Chemie.

Erstes Stück.

Zweites Stück.

Drittes Stück.

Viertes Stück.

Nachweis zu den Kupfertafeln.

Taf. I. — **Jacobi**, Fig. 1, 2, 3, S. 145. — **Mohr**, Fig. 4 und 5, S. 136; Fig. 6 und 7, S. 138; Fig. 8 S. 140; Fig. 9 und 10, S. 141; Fig. 11 S. 143.

Taf. II. — **Seebeck**, Fig. 1 und 2, S. 180; Fig. 3, S. 190. — **Lenz**, Fig. 4 und 5, S. 204; Fig. 6, S. 205. — **Andrews**, Fig. 7, 8, 9, 10 und 11, S. 433; Fig. 12, S. 434. — **Clapeyron**, Fig. 13, S. 450; Fig. 14, S. 454; Fig. 15, S. 460; Fig. 16, S. 566; Fig. 17, S. 570. — **Blum**, Fig. 18, S. 338. — Siehe die Berichtigungen S. 644.

Taf. III. — **Oertling**, Fig. 1, S. 288; Fig. 2 und 3, S. 290; Fig. 4, S. 292; Fig. 5 bis 10, S. 295; Fig. 11 und 12, S. 294; Fig. 13, 14, 15, 16, S. 298; Fig. 17 bis 22, S. 302. — **Powell**, Fig. 23 und 24, S. 640. — Fig. 25 und 26, S. 494.

Taf. IV. — **Riefs und Rose**, Fig. 1, 2, 3, 4, S. 364; Fig. 5, S. 365; Fig. 6 und 7, S. 367; Fig. 8 und 9, S. 366; Fig. 10, S. 370; Fig. 11 und 12, S. 360; Fig. 13, S. 375; Fig. 14, S. 382; Fig. 15, S. 387; Fig. 16, S. 388; Fig. 17, S. 387.

1843. ANNALEN №. 5.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND LIX.

I. *Ueber die Uranoxydulsalze, nebst Bemerkungen über das Atomgewicht des Urans; von Carl Rammelsberg.*

Die Kenntnifs der Salze des Uranoxyduls war bis jetzt sehr unvollständig, und die Angaben von Bucholz, Gehlen und Arfvedson beziehen sich auf diese Verbindungen im unreinen Zustande, gemengt mit Uranoxydsalzen, da man sie immer mit Hülfe des allgemein als Uranoxydul betrachteten Oxydoxyduls dargestellt hat. Erst Péligot hat durch die Entdeckung des flüchtigen krystallisirten Uranchlorürs ein bequemes Mittel kennen gelehrt, sie in reiner Form zu erhalten.

Bevor ich aber zu der Beschreibung dieser Klasse von Verbindungen übergehe, sey es erlaubt, über die Feststellung des Atomgewichts vom Uran und über die von Péligot angenommenen Oxydationsstufen desselben etwas zu sagen, indem ich mich hierbei zum Theil auf eine frühere, diesen Gegenstand betreffende Abhandlung beziehe [1]).

Péligot hat das Atomgewicht des Urans =750 gesetzt, und hat es ermittelt durch Analyse theils des Chlorürs, theils des essigsauren und oxalsauren Uranoxyds. Wenn man indessen seine darüber publicirten Versuche controlirt, so ergiebt sich, dafs eigentlich keiner derselben, streng genommen, jene Zahl liefert, ja einige ziemlich weit davon sich entfernen.

Er fand nämlich im Uranchlorür eine zwischen 37,2 und 39,1 Proc. schwankende Menge Chlor. Aus der ersten Zahl würde sich das Atomgewicht des Urans zu 744,

1) Diese Annalen, Bd. LVI S. 125.

aus der letzten zu 689,4, und aus dem Mittel seiner sie ben Bestimmungen, welches =37,86 Proc. Chlor ist, zu 726,5 ergeben.

In dem *essigsauren Uranoxyd* fand er:

	1.	2.
Kohlenstoff	11,27	11,30
Wasser	21,60	21,16
Uranoxyd	67,30	—
	100,17	

und nimmt an, dafs das Salz 1 At. Essigsäure und 2 At Wasser enthalte, der Formel $\dddot{U} C^4 H^6 O^3 + 2\dot{H}$ entsprechend. Er findet daraus, wenn C = 75 ist, das Atomgewicht des Uranoxyds = 1800, des Urans folglich = 750.

Rechnet man mit demselben Werth des Kohlenstoffatoms, und nimmt in beiden Versuchen das Fehlende für Uranoxyd, was im ersten 67,13, im zweiten 67,54 ausmacht, so erhält man, je nachdem man vom Kohlenstoff oder vom Wasser ausgeht,

aus Versuch I:

$$11{,}27 : 300 = 67{,}13 : x \quad x = \dddot{U} = 1787{,}0$$
$$U = 743{,}5$$
$$21{,}6 : 562{,}4 = 67{,}13 : x \quad x = \dddot{U} = 1747{,}8$$
$$U = 723{,}9$$

aus Versuch II:

$$11{,}3 : 300 = 67{,}54 : x \quad x = \dddot{U} = 1793{,}1$$
$$U = 746{,}5$$
$$21{,}16 : 562{,}4 = 67{,}54 : x \quad x = \dddot{U} = 1795{,}1$$
$$U = 747{,}5.$$

Die Differenzen im Werth des Atomgewichts sind mithin nicht unbedeutend, und letzteres steigt eigentlich nie bis auf 750.

Noch abweichendere Zahlen ergaben sich bei der Berechnung von Péligot's Analyse des oxalsauren Uranoxyds, wobei er fand:

Kohlenstoff	5,9
Wasser	13,7
Uranoxyd	69,9.

Unzweifelhaft enthält das Salz 3 Atome Wasser, $\dddot{U}\,\ddot{C} + 3\dot{H}$. Nimmt man diefs an und berechnet aus dem Kohlenstoff die nöthige Menge Sauerstoff, indem man das Fehlende für Uranoxyd nimmt, so erhält man:

Kohlenstoff	5,9	2 At.
Sauerstoff	11,6	3 -
Wasser	13,7	3 -
Uranoxyd	68,8	1 -
	100.	

Je nachdem man auch hier von der gefundenen Menge des Kohlenstoffs oder des Wassers ausgeht, findet man für das Atomgewicht des Uranoxyds und des Urans folgende Zahlen:

$$5{,}9 : 150 = 68{,}8 : x \qquad x = \dddot{U} = 1749{,}1$$
$$U = 724{,}5$$
$$13{,}7 : 337{,}44 = 68{,}8 : x \qquad x = \dddot{U} = 1694{,}6$$
$$U = 697{,}3.$$

Péligot's Versuche schwanken also, was den Werth des Uranatoms betrifft, zwischen den Extremen 689 und 747,5.

Ich habe schon früher [1]) mehrere Versuche über die Zusammensetzung des Uranchlorürs mitgetheilt, welche darin 35,84 bis 36,1 Proc. Chlor gegeben hatten. Jene Zahl liefert U=792,4, diese =783,5, und das Mittel von drei Bestimmungen =35,983 Proc. Chlor setzt es =787,5.

Durch die Analyse des krystallisirten essigsauren Uranoxyd-Natrons hat Wertheim neuerlich als Mittel

1) Diese Annalen, Bd. LV S. 318.

aus der letzten zu 689,4, und aus dem Mittel seiner sieben Bestimmungen, welches =37,86 Proc. Chlor ist, zu 726,5 ergeben.

In dem *essigsauren Uranoxyd* fand er:

	1.	2.
Kohlenstoff	11,27	11,30
Wasser	21,60	21,16
Uranoxyd	67,30	—
	100,17	

und nimmt an, dafs das Salz 1 At. Essigsäure und 2 At. Wasser enthalte, der Formel $\dddot{U}C^4H^6O^3+2\dot{H}$ entsprechend. Er findet daraus, wenn C=75 ist, das Atomgewicht des Uranoxyds =1800, des Urans folglich =750.

Rechnet man mit demselben Werth des Kohlenstoffatoms, und nimmt in beiden Versuchen das Fehlende für Uranoxyd, was im ersten 67,13, im zweiten 67,54 ausmacht, so erhält man, je nachdem man vom Kohlenstoff oder vom Wasser ausgeht,

aus Versuch I:

$$11,27 : 300 = 67,13 : x \quad x = \dddot{U} = 1787,0$$
$$U = 743,5$$
$$21,6 : 562,4 = 67,13 : x \quad x = \dddot{U} = 1747,8$$
$$U = 723,9$$

aus Versuch II:

$$11,3 : 300 = 67,54 : x \quad x = \dddot{U} = 1793,1$$
$$U = 746,5$$
$$21,16 : 562,4 = 67,54 : x \quad x = \dddot{U} = 1795,1$$
$$U = 747,5.$$

Die Differenzen im Werth des Atomgewichts sind mithin nicht unbedeutend, und letzteres steigt eigentlich nie bis auf 750.

Noch abweichendere Zahlen ergaben sich bei der Berechnung von Péligot's Analyse des oxalsauren Uranoxyds, wobei er fand:

Kohlenstoff	5,9
Wasser	13,7
Uranoxyd	69,9.

Unzweifelhaft enthält das Salz 3 Atome Wasser, $\dddot{\bar{U}}\ddot{\bar{C}}+3\dot{\bar{H}}$. Nimmt man diefs an und berechnet aus dem Kohlenstoff die nöthige Menge Sauerstoff, indem man das Fehlende für Uranoxyd nimmt, so erhält man:

Kohlenstoff	5,9	2 At.
Sauerstoff	11,6	3 -
Wasser	13,7	3 -
Uranoxyd	68,8	1 -
	100.	

Je nachdem man auch hier von der gefundenen Menge des Kohlenstoffs oder des Wassers ausgeht, findet man für das Atomgewicht des Uranoxyds und des Urans folgende Zahlen:

$$5{,}9 : 150 = 68{,}8 : x \qquad x = \dddot{\bar{U}} = 1749{,}1$$
$$U = 724{,}5$$
$$13{,}7 : 337{,}44 = 68{,}8 : x \qquad x = \dddot{\bar{U}} = 1694{,}6$$
$$U = 697{,}3.$$

Péligot's Versuche schwanken also, was den Werth des Uranatoms betrifft, zwischen den Extremen 689 und 747,5.

Ich habe schon früher [1]) mehrere Versuche über die Zusammensetzung des Uranchlorürs mitgetheilt, welche darin 35,84 bis 36,1 Proc. Chlor gegeben hatten. Jene Zahl liefert U=792,4, diese =783,5, und das Mittel von drei Bestimmungen =35,983 Proc. Chlor setzt es =787,5.

Durch die Analyse des krystallisirten essigsauren Uranoxyd-Natrons hat Wertheim neuerlich als Mittel

1) Diese Annalen, Bd. LV S. 318.

aus der letzten zu 689,4, und aus dem Mittel seiner sie ben Bestimmungen, welches =37,86 Proc. Chlor ist, zu 726,5 ergeben.

In dem *essigsauren Uranoxyd* fand er:

	1.	2.
Kohlenstoff	11,27	11,30
Wasser	21,60	21,16
Uranoxyd	67,30	—
	100,17	

und nimmt an, dafs das Salz 1 At. Essigsäure und 2 At Wasser enthalte, der Formel $\dddot{U}C^4H^6O^3+2\dot{H}$ entspre chend. Er findet daraus, wenn C=75 ist, das Atom gewicht des Uranoxyds =1800, des Urans folglich =750.

Rechnet man mit demselben Werth des Kohlenstoff atoms, und nimmt in beiden Versuchen das Fehlende für Uranoxyd, was im ersten 67,13, im zweiten 67,54 ausmacht, so erhält man, je nachdem man vom Kohlen stoff oder vom Wasser ausgeht,

aus Versuch I:

$$11,27 : 300 = 67,13 : x \quad x = \dddot{U} = 1787,0 \quad U = 743,5$$

$$21,6 : 562,4 = 67,13 : x \quad x = \dddot{U} = 1747,8 \quad U = 723,9$$

aus Versuch II:

$$11,3 : 300 = 67,54 : x \quad x = \dddot{U} = 1793,1 \quad U = 746,5$$

$$21,16 : 562,4 = 67,54 : x \quad x = \dddot{U} = 1795,1 \quad U = 747,5.$$

Die Differenzen im Werth des Atomgewichts sind mithin nicht unbedeutend, und letzteres steigt eigentlich nie bis auf 750.

Noch abweichendere Zahlen ergaben sich bei der Berechnung von Péligot's Analyse des oxalsauren Uran- oxyds, wobei er fand:

Kohlenstoff	5,9
Wasser	13,7
Uranoxyd	69,9.

Unzweifelhaft enthält das Salz 3 Atome Wasser, $\dddot{U}\bar{C}+3\dot{H}$. Nimmt man diefs an und berechnet aus dem Kohlenstoff die nöthige Menge Sauerstoff, indem man das Fehlende für Uranoxyd nimmt, so erhält man:

Kohlenstoff	5,9	2 At.
Sauerstoff	11,6	3 -
Wasser	13,7	3 -
Uranoxyd	68,8	1 -
	100.	

Je nachdem man auch hier von der gefundenen Menge des Kohlenstoffs oder des Wassers ausgeht, findet man für das Atomgewicht des Uranoxyds und des Urans folgende Zahlen:

$$5{,}9 : 150 = 68{,}8 : x \qquad x = \dddot{U} = 1749{,}1$$
$$U = 724{,}5$$
$$13{,}7 : 337{,}44 = 68{,}8 : x \qquad x = \dddot{U} = 1694{,}6$$
$$U = 697{,}3.$$

Péligot's Versuche schwanken also, was den Werth des Uranatoms betrifft, zwischen den Extremen 689 und 747,5.

Ich habe schon früher [1]) mehrere Versuche über die Zusammensetzung des Uranchlorürs mitgetheilt, welche darin 35,84 bis 36,1 Proc. Chlor gegeben hatten. Jene Zahl liefert U=792,4, diese =783,5, und das Mittel von drei Bestimmungen =35,983 Proc. Chlor setzt es =787,5.

Durch die Analyse des krystallisirten essigsauren Uranoxyd-Natrons hat Wertheim neuerlich als Mittel

1) Diese Annalen, Bd. LV S. 318.

aus der letzten zu 689,4, und aus dem Mittel seiner sie
ben Bestimmungen, welches =37,86 Proc. Chlor ist, zu
726,5 ergeben.

In dem *essigsauren Uranoxyd* fand er:

	1.	2.
Kohlenstoff	11,27	11,30
Wasser	21,60	21,16
Uranoxyd	67,30	—
	100,17	

und nimmt an, dafs das Salz 1 At. Essigsäure und 2 At
Wasser enthalte, der Formel $\dddot{U}C^4H^6O^3+2\dot{H}$ entspre
chend. Er findet daraus, wenn C=75 ist, das Atom
gewicht des Uranoxyds =1800, des Urans folglich =750.

Rechnet man mit demselben Werth des Kohlenstoff
atoms, und nimmt in beiden Versuchen das Fehlende
für Uranoxyd, was im ersten 67,13, im zweiten 67,54
ausmacht, so erhält man, je nachdem man vom Kohlen
stoff oder vom Wasser ausgeht,

aus Versuch I:

$$11{,}27 : 300 = 67{,}13 : x \quad x = \dddot{U} = 1787{,}0$$
$$U = 743{,}5$$
$$21{,}6 : 562{,}4 = 67{,}13 : x \quad x = \dddot{U} = 1747{,}8$$
$$U = 723{,}9$$

aus Versuch II:

$$11{,}3 : 300 = 67{,}54 : x \quad x = \dddot{U} = 1793{,}1$$
$$U = 746{,}5$$
$$21{,}16 : 562{,}4 = 67{,}54 : x \quad x = \dddot{U} = 1795{,}1$$
$$U = 747{,}5.$$

Die Differenzen im Werth des Atomgewichts sind
mithin nicht unbedeutend, und letzteres steigt eigentlich
nie bis auf 750.

Noch abweichendere Zahlen ergaben sich bei der
Berechnung von Péligot's Analyse des oxalsauren Uran-
oxyds, wobei er fand:

Kohlenstoff	5,9
Wasser	13,7
Uranoxyd	69,9.

Unzweifelhaft enthält das Salz 3 Atome Wasser, $\dddot{\bar{U}}\,\dddot{\bar{C}} + 3\dot{\bar{H}}$. Nimmt man diefs an und berechnet aus dem Kohlenstoff die nöthige Menge Sauerstoff, indem man das Fehlende für Uranoxyd nimmt, so erhält man:

Kohlenstoff	5,9	2 At.
Sauerstoff	11,6	3 -
Wasser	13,7	3 -
Uranoxyd	68,8	1 -
	100.	

Je nachdem man auch hier von der gefundenen Menge des Kohlenstoffs oder des Wassers ausgeht, findet man für das Atomgewicht des Uranoxyds und des Urans folgende Zahlen:

$$5{,}9 : 150 = 68{,}8 : x \qquad x = \dddot{\bar{U}} = 1749{,}1$$
$$U = 724{,}5$$
$$13{,}7 : 337{,}44 = 68{,}8 : x \qquad x = \dddot{\bar{U}} = 1694{,}6$$
$$U = 697{,}3.$$

Péligot's Versuche schwanken also, was den Werth des Uranatoms betrifft, zwischen den Extremen 689 und 747,5.

Ich habe schon früher [1]) mehrere Versuche über die Zusammensetzung des Uranchlorürs mitgetheilt, welche darin 35,84 bis 36,1 Proc. Chlor gegeben hatten. Jene Zahl liefert U = 792,4, diese = 783,5, und das Mittel von drei Bestimmungen = 35,983 Proc. Chlor setzt es = 787,5.

Durch die Analyse des krystallisirten essigsauren Uranoxyd-Natrons hat Wertheim neuerlich als Mittel

1) Diese Annalen, Bd. LV S. 318.

Dafs Péligot's anderweitige Bestimmungen zwischen 689 und 747,5 schwanken, wurde bereits oben nachgewiesen, so wie auch bemerkt wurde, dafs Wertheim durch die Analyse des essigsauren Uranoxyd-Natrons das Atomgewicht des Metalls =740,5 gefunden habe.

Hiernach ist also klar, dafs alle bisherigen Versuche, die wahre Zahl zu finden, nicht hinreichend genau sind, dafs es aber auch sehr schwer seyn dürfte, eine andere passendere Methode ausfindig zu machen [1]). In Ermanglung einer solchen habe ich den nachfolgenden Berechnungen die Zahl 750 zum Grunde gelegt, was um so eher geschehen konnte, als die Abweichungen in der Zusammensetzung der Verbindungen immer nur sehr unbedeutend seyn werden, wenn auch das wahre Atomgewicht sich geringer finden sollte.

Uranchlorür.

Was die Darstellung des Chlorürs betrifft, so habe ich es zweckmäfsig gefunden, das Oxydul mit weniger als dem vierten Theil seines Gewichts an Kohlenpulver zu vermischen. Denn da sein Gehalt an Sauerstoff nicht grofs ist, so reicht $\frac{1}{10}-\frac{1}{8}$ Kohle vollkommen hin, und man erhält in diesem Fall das Chlorür weniger mit überschüssiger Kohle gemengt, und findet es gröfstentheils an der Stelle des Gefäfses, an der die Mischung sich befand, als eine an der Oberfläche krystallisirte feste

1) Ich habe versucht ein Uranoxyd-Silberoxyd darzustellen, indem ich zu einem Gemisch von salpetersaurem Silberoxyd und Uranoxyd, worin jenes vorherrschte, so viel Ammoniak hinzufügte, dafs es nicht vorwaltete. Es fiel ein orangerother Niederschlag, der nach dem Trocknen im Vacuo über Schwefelsäure bis 180° erhitzt werden konnte, ohne sich zu verändern, wobei er nur eine ganz geringe Menge Feuchtigkeit abgab. Allein der Gehalt an Silberoxyd variirte bei zwei Versuchen von 24,65—27,89 Proc., woraus man schliefsen darf, dafs er entweder ein basisch salpetersaures Uranoxyd oder Uranoxyd-Ammoniak beigemengt enthielt.

Masse. Es ist übrigens so wenig flüchtig, dafs man keiner Vorlage bedarf, denn die Quantität dessen, was dampfförmig fortgeht, ist ganz unbedeutend.

Bei dieser Operation bildete sich jedesmal eine, jedoch verhältnifsmäfsig nur sehr geringe Menge *Uranchlorid*, in Form feiner langer citronengelber Nadeln, an der Stelle der Röhre, an welcher das Chlorgas eintrat. Diese Krystalle zerfliefsen an der Luft äufserst schnell zu einer gelben Flüssigkeit.

Das Uranchlorür löst sich in Wasser mit starker Wärme-Entwicklung und unter zischendem Geräusch auf, und wird dabei ohne Zweifel, gleich dem Chlormagnesium, Chloraluminium und anderen flüchtigen Chloriden zersetzt. Erhitzt man die Auflösung oder dampft sie ab, so scheidet sich unter Entwicklung von Chlorwasserstoffsäure ein schwarzes Pulver ab, welches man indessen nicht abfiltriren und auswaschen kann, da es wegen seiner Feinheit durch das Filtrum geht, und sich in der Flüssigkeit lange suspendirt erhält. Es ist wahrscheinlich Uranoxydul.

Die Zusammensetzung des Uranchlorürs und sein Verhalten im Ammoniak- und im Wasserstoffgase habe ich schon früher angegeben [1]).

Vermischt man die Auflösung des Salzes mit Chlorkalium oder Salmiak und überläfst das Ganze dem freiwilligen Verdampfen, so bildet sich kein Doppelsalz, sondern jene krystallisiren für sich heraus, und der Rest trocknet unter Entweichen von Chlorwasserstoffsäure zu einer Masse ein, in welcher man eine kleine Menge von Kalium- oder Ammoniumuranchlorid bemerkt [2]).

1) Diese Ann. Bd. LV S. 318, Bd. LVI S. 129.

2) Zu demselben Resultat ist auch Péligot gelangt. S. Ann. *Chim. Phys.* 1842, *Mai*, *p*. 1.

Uranbromür.

Uranoxydulhydrat (aus Uranchlorür durch Ammoniak gefällt) löst sich in Bromwasserstoffsäure zu einer dunkelgrünen Flüssigkeit auf, welche über Schwefelsäure undeutliche Krystalle von gleicher Farbe absetzt und zuletzt zu einer Salzmasse eintrocknet. Diefs bromwasserstoffsaure Uranoxydul ist sehr zerfliefslich, und seine Auflösung verhält sich beim Erhitzen ganz wie die des Chlorürs.

Um den Wassergehalt zu bestimmen, wurden 2,534 Grm. durch Ammoniak niedergeschlagen. Sie gaben nach dem Glühen des Niederschlags 1,027 Uranoxydoxydul =0,8719 Uran =34,41 Proc. des Salzes. Daraus folgt ein Gehalt von 4 At. Wasser; denn $\text{U}\text{Br}+4\dot{\text{H}}$ giebt:

Uran	34,43
Brom	44,92
Wasser	20,65
	100.

Uranjodür.

Auf gleiche Art dargestellt, wurde eine dunkelgrüne Auflösung erhalten, welche, da sie freie Säure enthielt, beim freiwilligen Verdunsten etwas Jod entwickelte, sich braun färbte, und zuletzt eine schwarze krystallinische Masse bildete, welche in Wasser mit braunrother Farbe leicht und vollkommen löslich war. Sie enthielt viel Uranjodid, wie ihr Verhalten zu Kali zeigte.

Urancyanür.

Uranoxydulhydrat, frisch gefällt, wird von Cyanwasserstoffsäure nicht angegriffen, und in den Salzen des Uranoxyduls bewirkt die letztere keine Fällung. Vermischt man aber eine Auflösung von Uranchlorür mit Cyankalium, so bildet sich ein schwarzer Niederschlag unter Freiwerden von Cyanwasserstoffsäure. Das Filtrat

ist bei einem Ueberschufs des Fällungsmittels farblos und frei von Uran. Dieser Niederschlag erweist sich nach dem Auswaschen und Trocknen als Uranoxydoxydulhydrat, ohne den geringsten Cyangehalt.

Uransulfocyanür.

Uranoxydulhydrat, mit Schwefelcyanwasserstoffsäure übergossen, löst sich mit gesättigt grüner Farbe darin auf, und wird die Auflösung über Schwefelsäure dem Verdunsten überlassen, so bleibt eine dunkelgrüne, krystallinische, höchst zerfliefsliche Salzmasse übrig, welche aber nicht mehr das reine Sulfocyanür darstellt, da sich, der Farbe des durch Alkalien erzeugten Niederschlags zufolge, Sulfocyanid neben Uranoxydoxydul gebildet hat, von denen das letztere beim Auflösen in Wasser zurückbleibt.

Uraneisencyanür.

Die Auflösung des Uranchlorürs wird von Kaliumeisencyanür hellbraun gefällt. Der Niederschlag ist in Chlorwasserstoffsäure, so wie in Salpetersäure nur wenig auflöslich, Königswasser bildet jedoch beim Erwärmen mit Leichtigkeit eine grüne Auflösung, aus welcher die Alkalien Uranoxyd fällen. Auch durch Kochen mit Kalilauge erleidet das Uraneisencyanür eine Zersetzung, indem sich Uranoxydul abscheidet und Kaliumeisencyanür in Auflösung bleibt.

Wird bei der Darstellung dieser Verbindung das Uranchlorür in einen Ueberschufs von Kaliumeisencyanür getröpfelt, so enthält das Filtrat, neben etwas Uran, eine gewisse Menge Kaliumeisencyanid; denn es schlägt Eisenoxydulsalze dunkelblau nieder. Beim Stehen setzt sich daraus etwas Berlinerblau ab. Der Niederschlag selbst zeigte bei der Untersuchung Uran und Eisen im Verhältnifs gleicher Atome, und so wenig Kalium (1,7 Proc.), dafs man deutlich sieht, es ist kein wesentlicher

Bestandtheil. Das Resultat *einer* Analyse scheint indessen, bei der Schwierigkeit des vollkommenen Auswaschens, über die Zusammensetzung dieser Verbindung keinen sicheren Aufschlufs zu geben.

Kieseluranfluorür.

Kieselfluorwasserstoffsäure bringt in Uranchlorür einen gelatinösen blaugrünen Niederschlag hervor, während die Flüssigkeit, bei vorwaltendem Fällungsmittel, schwach grün gefärbt bleibt. Die Verbindung ist nach dem Trocknen in Säuren sehr wenig löslich und wird durch Kochen mit Kali nicht verändert. Beim Zutritt der Luft erhitzt, giebt sie Wasser, Fluorwasserstoffsäure und ein Sublimat von Kieselsäure.

Schwefelsaures Uranoxydul.

Dieses Salz habe ich schon früher beschrieben [1]), es später jedoch noch mehrmals untersucht. I. II. III. sind die früheren neu berechneten Versuche.

IV. 1,76 Grm. wurden in Königswasser aufgelöst, und lieferten, mit Ammoniak gefällt, 0,838 Uranoxydoxydul =0,80632 Oxydul.

V. 1,29 Grm., in Salpetersäure aufgelöst, gaben 1,095 schwefelsauren Baryt =0,37635 Schwefelsäure, und nach Abscheidung des Baryts einen Niederschlag mit Ammoniak, welcher, geglüht, =0,603 =0,5802 Uranoxydul war.

	I.	II.	III.	IV.	V.	Péligot.
Uranoxydul	46,33	45,00	46,93	45,81	44,98	46,3
Schwefelsäure	28,62	27,20	—	—	—	29,7

$\dot{U}\dddot{S}+4\dot{H}$ erfordert:

Uranoxydul	47,19
Schwefelsäure	27,82
Wasser	24,99
	100.

1) Diese Annalen, Bd. LVI S. 129.

Ebelmen will in diesem Salze 31 bis 32 Proc. Schwefelsäure und 52 bis 53 Proc. Uranoxydul gefunden haben, was der Formel $\dot{U}\dddot{S}+2\dot{H}$ entspricht [1]).

Basisch schwefelsaures Uranoxydul.

Auch diefs schon früher beschriebene Salz bedarf nur einer nachträglichen Berechnung. Es wurden nämlich aus 0,662 Grm. 0,47 Oxydoxydul =0,4522 Oxydul erhalten, =68,31 Proc. Es ist also:

	Gefunden.			Berechnet.
	1.	2.		
Uranoxydul	—	68,31	2 At.	66,97
Schwefelsäure	20,28	19,99	1 -	19,74
Wasser			3 -	13,29
				100.

$\dot{U}^2\dddot{S}+3\dot{H}$.

Ebelmen giebt nur 2 At. Wasser an.

Schwefelsaures Uranoxydul-Kali.

Das schwefelsaure Uranoxydul, welches schon früher (Bd. LVI S. 129) beschrieben wurde, bildet mit schwefelsaurem Kali und Ammoniak Doppelsalze, welche man durch freiwilliges Verdunsten der gemischten Auflösungen erhält.

Die Kaliverbindung setzt sich in Gestalt einer grünen krystallinischen Salzkruste ab, welche in Wasser schwer auflöslich ist, und schon unterhalb der Glühhitze Schwefelsäure und schweflige Säure entwickelt, während sich ein Theil des Uranoxyduls höher oxydirt.

1,345 Grm. wurden einige Zeit geglüht, dann in Königswasser aufgelöst und mit Ammoniak gefällt. Das Uranoxyd lieferte 0,618 Oxydoxydul =0,59464 Uranoxydul. Aus dem Filtrat wurden 0,38 schwefelsaures Kali =0,20546 Kali gewonnen. Diefs führt zu folgender Zusammensetzung:

1) *Annal. Chim. Phys. III. Sér. V p.* 189.

	Gefunden.		Berechnet.
Uranoxydul	44,21	2 At.	43,53
Kali	15,29	1 -	15,10
Schwefelsäure		3 -	38,49
Wasser		1 -	2,88
			100.

Formel: $\dot{K}\dddot{S}+2\dot{U}\dddot{S}+\dot{H}$.

Schwefelsaures Uranoxydul-Ammoniak.

Dieses Doppelsalz bildet kleine dunkelgrüne, kugelig gruppirte Krystalle, und löst sich in Wasser leichter auf, als das vorige. Die Auflösung trübt sich beim Erhitzen durch Abscheidung des basischen Salzes.

1,328 Grm. wurden in Wasser gelöst und mit Kali der Destillation unterworfen, während das entwickelte Ammoniak in verdünnter Chlorwasserstoffsäure aufgefangen wurde. Es gab 0,377 Salmiak =0,12075 Ammoniak. Das gefällte Uranoxydul wurde abfiltrirt, in Salpetersäure aufgelöst und mit Ammoniak gefällt. 0,576 Oxydoxydul =0,55422 Oxydul. Das Filtrat, mit Chlorwasserstoffsäure und Chlorbaryum vermischt, lieferte 1,667 schwefelsauren Baryt =0,57298 Schwefelsäure.

Hiernach enthält diese Verbindung:

	Gefunden.		Berechnet.
Uranoxydul	41,73	1 At.	39,00
Ammoniak	9,09	1 -	9,84
Schwefelsäure	43,15	2 -	45,99
Wasser		1 -	5,17
			100.

Formel: $\dot{N}H^4\dddot{S}+\dot{U}\dddot{S}$.

Die Abweichung rührt unzweifelhaft von dem analogen Uranoxydsalze her, welches sich gleichzeitig gebildet hatte, und wovon die Probe nicht vollkommen befreit werden konnte.

Schwe-

Schwefligsaures Uranoxydul.

Neutrales schwefligsaures Natron bildet in Uranchlorür unter Entwicklung von schwefliger Säure einen graugrünen Niederschlag von einem basischen Salze, welches in Säuren leicht auflöslich ist. Auch das Filtrat ist bei einem Ueberschufs des schwefligsauren Natrons grün gefärbt, doch schlägt sich das aufgelöste schwefligsaure Uranoxydul bei längerem Stehen und während des Entweichens der freien schwefligen Säure aus der Flüssigkeit nieder. Beim Erhitzen dieser Verbindung entweicht die Säure, und es bleibt Uranoxydul oder, bei Luftzutritt, Oxydoxydul zurück.

1,078 Grm., über Schwefelsäure getrocknet, wurden mit einem Gemenge aus chlorsaurem Kali und kohlensaurem Natron geschmolzen und die orangerothe Masse mit Wasser ausgezogen. Aus der mit Chlorwasserstoffsäure übersättigten Auflösung wurden 0,653 schwefelsaurer Baryt erhalten, welche 0,17966 schwefliger Säure entsprechen. Da die gelbliche Farbe der Flüssigkeit indessen einen kleinen Gehalt an Uran nachwies, so wurde derselbe nach der Abscheidung des Baryts durch Ammoniak bestimmt. Dieser Niederschlag sammt demjenigen, welcher aus der Auflösung des alkalihaltigen Uranoxyds erhalten war, gab 0,807 Uranoxydoxydul =0,77649 Oxydul. Hieraus ergiebt sich folgende Zusammensetzung des Salzes:

	Gefunden.		Berechnet.
Uranoxydul	72,03	2 At.	72,08
Schweflige Säure	16,66	1 -	17,24
Wasser		2 -	9,68
			100.

Formel: $\dot{U}^2 \ddot{S} + 2\dot{H}$.

Unterschwefligsaures Uranoxydul.

Vermischt man die Auflösungen von Uranchlorür und unterschwefligsaurem Natron, letzteres im Ueberschufs, so entsteht ein starker grüner Niederschlag, indem gleichzeitig der Geruch von schwefliger Säure bemerkt wird. Das klare gelbgrüne Filtrat trübt sich schnell durch niederfallenden Schwefel. Hiernach scheint es, als gebe es kein unterschwefligsaures Uranoxydul, sondern es bilde sich basisch schwefligsaures Salz neben freiem Schwefel. Durch Chlorwasserstoffsäure wird der erwähnte Niederschlag natürlich unter Freiwerden von schwefliger Säure und Abscheidung von Schwefel aufgelöst.

Phosphorsaures Uranoxydul.

Phosphorsaures Natron bildet in Uranchlorür einen gelatinösen grünen Niederschlag, und, im Fall es vorwaltet, eine farblose uranfreie Flüssigkeit. Diefs phosphorsaure Uranoxydul ist, selbst im frisch gefällten Zustande, nur in *concentrirter* Chlorwasserstoffsäure auflöslich, und wird beim Verdünnen dieser Auflösung wiederum abgeschieden. Durch Erhitzen mit Ammoniak wird es nicht zersetzt, nicht einmal in ein basischeres Salz verwandelt, während Kali unter gleichen Umständen ein Uranoxydul abscheidet, welches der Farbe nach höchstens eine geringe Menge Phosphorsäure enthalten kann.

1,89 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren durch Glühen 0,216 Wasser. Der Rest wurde mit kohlensaurem Natron zusammengeschmolzen und die Masse mit Wasser ausgelaugt, worauf der Rückstand in Chlorwasserstoffsäure gelöst und mit Ammoniak gefällt wurde. Er lieferte 1,171 Oxydoxydul $=$1,1267 Uranoxydul. Diefs giebt:

	Gefunden.		Berechnet.
Uranoxydul	59,62	2 At.	58,03
Phosphorsäure		1 -	30,45
Wasser	11,43	3 -	11,52
			100.

Formel: $\dot{U}^2 \dddot{P} + 3\dot{H}$.

Dafs durch Behandlung mit Ammoniak kein basischeres Salz entsteht, zeigte sich durch die Analyse des Products, welche 58,01 Proc. Uranoxydul ergab, was der Formel genau entspricht.

Wendet man zur Fällung pyrophosphorsaures (*b* phosphorsaures) Natron an, so ist der Erfolg der nämliche. Der Niederschlag verlor durch's Glühen 12,65 Proc. Wasser.

Borsaures Uranoxydul.

Uranchlorür wird von Borax mit graugrüner Farbe gefällt, doch ist die Verwandtschaft eine so schwache, dafs fast nur reines Oxydulhydrat niederfällt, welches sich schnell schwärzt und an der Luft nach einiger Zeit gelb wird.

Kohlensaures Uranoxydul.

Die Uranoxydulsalze verhalten sich zu kohlensauren Alkalien ganz analog den Eisenoxydulsalzen. Sie werden mit dunkelgrüner Farbe gefällt unter Entwicklung von Kohlensäure, und der Niederschlag besteht nach dem Auswaschen und Trocknen aus reinem Uranoxydoxydulhydrat. Doch löst sich ein Theil des Urans in dem Ueberschufs des Fällungsmittels mit grüner Farbe auf, was besonders bei Anwendung von kohlensaurem Ammoniak der Fall ist. Eine solche Auflösung von kohlensaurem Uranoxydul-Ammoniak entwickelt beim Verdampfen in gelinder Wärme Kohlensäure, während sich

das Uran als Oxydoxydulhydrat und zuletzt als Oxydammoniak abscheidet.

Oxalsaures Uranoxydul.

a) Neutrales.

Oxalsäure bewirkt in Uranchlorür einen graugrünen pulvrigen Niederschlag, welcher das neutrale Salz ist. Bei einem Ueberschufs des Fällungsmittels bleibt die Flüssigkeit durch aufgelöstes saures Salz grün gefärbt. Die Verbindung ist in Chlorwasserstoffsäure etwas schwerlöslich, von Kali und Ammoniak wird sie leicht und vollständig zersetzt. Bei der Destillation liefert sie Wasser, Oxalsäure, Kohlenoxydgas und Kohlensäure, und einen Rückstand von Uranoxydul.

I. 0,761 Grm. verloren bis 220° 0,1 an Wasser = 13,14 Proc. Durch Glühen an der Luft blieben 0,429 Oxydoxydul = 0,4127 Uranoxydul.

0,938 wurden mit Ammoniak digerirt, filtrirt, und die Oxalsäure mit Chlorcalcium gefällt. Sie gaben 0,36 kohlensauren Kalk, welche 0,25735 Oxalsäure entsprechen.

II. 0,896 verloren im Wasserbade constant 0,115 = 12,83 Proc. So stark erwärmt, als es ohne Zersetzung geschehen konnte, betrug der Gewichtsverlust im Ganzen 0,155 = 17,3 Proc. Als der Rest geglüht wurde, blieben 0,506 Oxydoxydul = 0,4868 Uranoxydul zurück.

III. 0,875 Grm. wurden durch Ammoniak zerlegt. Es resultirten 0,495 Uranoxydoxydul = 0.4762 Oxydul, und ferner 0,339 kohlensaurer Kalk = 0,2423 Oxalsäure.

IV. 0,951 lieferten 0,533 Oxydoxydul = 0,5128 Uranoxydul.

Diefs giebt folgende Zusammensetzung für 100 Theile:

	I.	II.	III.	IV.
Uranoxydul	54,24	54,34	54,43	53,93
Oxalsäure	27,44		27,69	
Wasser		17,30		

Hiernach ist das Salz ein neutrales mit 3 At. Wasser, $\dot{U}\dddot{C}+3\dot{H}$, und müfste enthalten:

Uranoxydul	51,91
Oxalsäure	27,48
Wasser	20,61
	100.

Da die untersuchten Proben sämmtlich über Schwefelsäure von hygroskopischer Feuchtigkeit befreit worden waren, so ist es wohl nicht unwahrscheinlich, dafs dabei etwas von dem chemisch gebundenen Wasser mit fortgenommen sey [1]).

b) Saures.

Kocht man die neutrale Verbindung mit Oxalsäure und Wasser einige Zeit lang, so bildet sich ein saures Salz, welches sich mit dem neutralen zu einer Doppelverbindung vereinigt, die alle Eigenschaften der letzteren hat, und nur durch die Analyse von ihr unterschieden werden kann.

1,542 Grm. wurden mit Kaliauflösung gekocht, filtrirt, das Ungelöste in Salpetersäure aufgelöst und mit Ammoniak gefällt; =0,835 Oxydoxydul =0,8034 Uranoxydul. Aus der Flüssigkeit ergaben sich nach dem Uebersättigen zuerst mit Chlorwasserstoffsäure und dann mit Ammoniak, durch Fällung mittelst Chlorcalcium 0,887 kohlensaurer Kalk =0,63408 Oxalsäure, wonach in 100 Theilen:

	Gefunden.		Berechnet.
Uranoxydul	52,10	2 At.	51,91
Oxalsäure	41,12	3 -	41,22
Wasser		2 -	6,87
			100.

1) Dieselbe Zusammensetzung hat auch Péligot neuerlich gefunden. Nach ihm verliert das Salz im Vacuo 2 At. Wasser. Indessen ist

Die Verbindung ist folglich $=\dot{U}^2\dddot{C}^3+2\dot{H}$, oder $=\dot{U}\dddot{C}+\dot{U}\dddot{C}^2+2\dot{H}$.

Die bei ihrer Darstellung erhaltene Flüssigkeit, welche schon viel Oxalsäure enthält, ist farblos und frei von Uran. Es bildet sich hierbei also kein reines saures Salz, wie es der Fall ist, wenn man in eine Auflösung von Oxalsäure etwas, jedoch wenig, frisch gefälltes Uranoxydulhydrat einträgt. Man erhält hierbei eine grüne Auflösung, und erst bei gröfserem Zusatz schlägt sich die zuletzt beschriebene Verbindung nieder. Indessen könnte es noch zweifelhaft seyn, ob ein auflösliches saures oxalsaures Uranoxydul existirt, da das angewandte Hydrat nothwendig ammoniakhaltig ist, und die Auflösung daher leicht das unten zu beschreibende Doppelsalz enthalten kann.

c) Oxalsaures Uranoxydul-Kali.

Wenn man frisch gefälltes Uranoxydulhydrat mit zweifach oxalsaurem Kali und Wasser kocht, so verwandelt es sich in ein graues unlösliches pulvriges Doppelsalz, während sich nur eine sehr unbedeutende Menge in der Flüssigkeit auflöst und diese schwach grün färbt.

Zur Analyse wurden 1,193 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten Präparats in einer kleinen Retorte erhitzt, wobei sich Wasser entwickelte, worauf das Salz eine braune und endlich schwarze Färbung annahm. Die Quantität des Wassers, welches in einer Vorlage und Chlorcalciumröhre gesammelt wurde, betrug 0,156. Es war frei von Oxalsäure. Aus dem geglühten Rückstand wurde mit Wasser das kohlensaure Kali ausgezogen, welches 0,124 Chlorkalium lieferte. Das Uranoxydoxydul dagegen, welches etwas Uranoxyd-Kali enthalten konnte,

a. a. O. die berechnete Zusammensetzung, was die Decimalstellen betrifft, unrichtig angegeben. (Vergl. Ann. d. Chemie und Pharmacie, Bd. XXXXIII S. 276.)

wurde in Königswasser gelöst und mit Ammoniak gefällt. Es betrug 0,615, während das Filtrat nach dem Verdampfen in der That 0,01 Chlorkalium hinterliefs. 0,615 Oxydoxydul =0,5917 Uranoxydul, und 0,134 Chlorkalium =0,084764 Kali, wonach die Zusammensetzung folgende ist:

	Gefunden.		Berechnet.
Uranoxydul	49,60	5 At.	49,05
Kali	7,10	1 -	6,81
Oxalsäure		6 -	31,16
Wasser	13,08	10 -	12,98
			100.

Formel: $\dot{K}\dddot{C}+5\dot{U}\dddot{C}+10\dot{H}$.

d) Oxalsaures Uranoxydul-Ammoniak.

Frisch gefälltes Uranoxydulhydrat löst sich in einer concentrirten Auflösung von zweifach oxalsaurem Ammoniak beim Erhitzen zu einer dunkelgrünen, an den Rändern röthlichen Flüssigkeit auf, aus welcher beim Verdampfen oxalsaures Ammoniak krystallisirt, bis sie zuletzt zu einer grünen krystallinischen Salzmasse eintrocknet. Um sie von beigemischtem oxalsaurem Ammoniak möglichst zu befreien, wurde sie von Neuem in sehr wenig Wasser aufgelöst, filtrirt und verdunstet.

Dieses Doppelsalz unterscheidet sich von dem zuvor erwähnten durch seine Löslichkeit; es enthält aber auch eine viel gröfsere Menge oxalsaures Alkali. Obgleich sich nicht erwarten liefs, es ganz rein und frei von oxalsaurem Ammoniak erhalten zu haben, so unternahm ich doch eine Analyse, um wenigstens annähernd seine Zusammensetzung kennen zu lernen. Es war zu diesem Zweck über Schwefelsäure getrocknet worden.

1,878 Grm. lieferten, mit Kaliauflösung in der gewöhnlichen Art gekocht, 0,646 Salmiak, =0,20691 Am-

moniak = 11,02 Proc. An Uranoxydoxydul wurden 0,735 erhalten, = 0,7072 Uranoxydul = 37,65 Proc., während die Oxalsäure, durch Chlorcalcium gefällt, einen Niederschlag gab, der beim Glühen 1,036 kohlensauren Kalk hinterliefs, entsprechend 0,74059 oder 39,44 Proc. Oxalsäure.

Ziemlich nahe kommt den erhaltenen Zahlen der einfache Ausdruck: $\dot{N}H^4 \dddot{C} + \dot{U} \dddot{C} + \dot{H}$, welcher erfordert;

Uranoxydul	38,82
Ammoniak	9,79
Oxalsäure	41,11
Wasser	10,28
	100.

Chlorsaures Uranoxydul.

Uranoxydulhydrat löst sich in Chlorsäure (aus chlorsaurem Baryt und Schwefelsäure dargestellt) mit grüner Farbe auf; allein die Verbindung hat nur eine sehr vorübergehende Existenz; denn die Flüssigkeit zersetzt sich, besonders beim Erwärmen, sehr schnell, sie färbt sich gelb, es entweicht Chlor, und Uranchlorid bleibt in der Auflösung zurück.

Ueberchlorsaures Uranoxydul.

Stellt man diefs Salz auf ähnliche Art wie das vorige dar, so erhält man eine dunkelgrüne Auflösung, welche durch Verdunsten über Schwefelsäure nicht zur Trockne zu bringen ist. Versucht man diesen Zweck im Wasserbade zu erreichen, so gelingt diefs gleichfalls nicht, wohl aber wird ein Theil des Urans in Oxyd verwandelt, während sich Chlorwasserstoffsäure bildet.

Bromsaures Uranoxydul.

Ein solches Salz scheint gar nicht darstellbar zu seyn; denn wenn man zu einer Auflösung von brom-

saurem Kali Uranchlorür setzt, so wird die grüne Farbe augenblicklich in gelb verwandelt, es wird Brom frei, und die Flüssigkeit enthält Uranbromid.

Jodsaures Uranoxydul.

Jodsaures Natron bewirkt in Uranchlorür einen hellgrünen Niederschlag, der sich anfangs wieder auflöst, bis ein Ueberschufs des jodsauren Salzes hinzugefügt ist. Nach kurzer Zeit nimmt er unter der Flüssigkeit eine weifse Farbe an, während die letztere sich gelb färbt, und durch den Geruch die Gegenwart von freiem Jod verräth. Er hat sich nun in jodsaures *Uranoxyd* verwandelt, von welchem, da es nicht ganz unauflöslich ist, ein Theil in der Flüssigkeit bleibt.

Das jodsaure Uranoxyd stellt nach dem Trocknen ein gelblichweifses Pulver dar, welches sich etwas schwer in Salpetersäure auflöst und von Kali unter Abscheidung von Uranoxyd zersetzt wird. Beim Erhitzen in bedeckten Gefäfsen entwickelt es Joddämpfe und Sauerstoffgas, und Uranoxydoxydul bleibt zurück. Es enthält zugleich Wasser, welches langsam und gröfstentheils erst bei einer Temperatur fortgeht, bei welcher das Salz sich zu zersetzen anfängt.

In einem Versuche hinterliefsen 0,957 des Salzes beim Glühen 0,377 Oxydoxydul, welche 0,384 Uranoxyd =40,13 Proc. entsprechen. Darf man hieraus allein, ohne Bestimmung des Jodgehalts, einen Schlufs ziehen, so möchte die Verbindung $=\dddot{\bar{U}}\,\overset{\therefore}{\bar{J}} + 5\dot{\bar{H}}$ seyn, indem eine solche enthalten würde:

Uranoxyd	40,52
Jodsäure	46,82
Wasser	12,66
	100.

Ueberjodsaures Uranoxydul.

Ueberjodsaures Kali ($\dot{K}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot}{J}$) bewirkt in Uranchlorür einen graugrünen Niederschlag, der aber in kurzer Zeit gelblichweifs wird. Erhitzt man ihn mit der Flüssigkeit, so löst er sich auf. Durch Chlorbaryum entsteht in dieser Auflösung ein flockiger Niederschlag, welcher, in Salpetersäure aufgelöst, jodsauren Baryt in Krystallen absetzt.

Das überjodsaure Uranoxydul ist also eine wenig beständige Verbindung, welche zuletzt in jodsaures Uranoxyd übergeht.

Arseniksaures Uranoxydul.

Arseniksaures Natron fällt Uranchlorür vollständig und mit grüner Farbe. Der Niederschlag ist dem phosphorsauren Uranoxydul sehr ähnlich, löst sich jedoch in Chlorwasserstoffsäure leichter auf. Eine Fällung durch Wasser liefs sich gleichfalls nicht bemerken. Von Kali wird er zersetzt. Beim Erhitzen giebt er Wasser, und beim Glühen beobachtet man die Bildung einer kleinen Menge arseniger Säure, welche in Krystallform die kälteren Theile des Apparats bekleidet, während sich etwas Uranoxyd dabei erzeugt.

Der Wassergehalt fand sich durch Glühen =12,54 Proc., woraus hervorgeht, dafs das Salz $=\dot{U}^2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{As}+4\dot{H}$ ist, weil diese Verbindung aus

Uranoxydul	47,36
Arseniksäure	40,11
Wasser	12,53
	100.

besteht.

Löst man das Salz in Chlorwasserstoffsäure auf, und fällt mit Ammoniak, so besitzt der Niederschlag, welcher sehr voluminös ist, das frühere Ansehen; allein die Flüssigkeit zeigt einen Gehalt an Arseniksäure, so dafs die Verbindung eine basischere seyn mufs.

1,625 des durch Glühen entwässerten Niederschlags wurden mit der dreifachen Menge kohlensauren Natrons zusammengeschmolzen. Die mit Wasser ausgelaugte Masse hinterliefs ein Uranoxydul, welches in Salpetersäure aufgelöst und mit Ammoniak gefällt wurde. Es gab 1,127 Oxydoxydul =1,08644 Uranoxydul, d. h. 66,73 Proc. Diefs ist noch etwas mehr als die Verbindung $\dot{U}^3 \overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{A}}s$ enthalten mufs, welche aus 63,91 Uranoxydul und 36,09 Arseniksäure besteht. Jener Ueberschufs darf gewifs auf Rechnung der letzteren gesetzt werden.

Antimonsaures Uranoxydul.

Neutrales antimonsaures Kali bringt in Uranchlorür einen Niederschlag hervor, der sich, so lange ein Ueberschufs des letzteren vorhanden ist, vollkommen wieder auflöst. Er ist von grüner Farbe und gelatinöser Beschaffenheit. Er löst sich nur in concentrirter Chlorwasserstoffsäure beim Erhitzen auf, und Wasser schlägt daraus Antimonsäure nieder. Von Salpetersäure wird er unter Abscheidung der Säure oxydirt. Kaliauflösung zerlegt ihn im feuchten Zustande beim Kochen, wobei sich das Uranoxydul rein abscheidet; ist er aber einmal getrocknet, so ist die Zersetzung nur unvollkommen.

1,691 Grm. wurden durch Digestion mit Königswasser aufgelöst, worauf sich durch Zusatz von Wasser die Antimonsäure abschied. Aus der Auflösung fällte Ammoniak das Uranoxyd, welches geglüht 0,614 Oxydoxydul =0,5908 Uranoxydul gab:

1,261 verloren beim Erhitzen 0,186, wobei ein kleiner Theil des Rückstandes staubförmig mit fortgerissen wurde, während seine Farbe sich in gelbbraun verwandelte.

Hiernach wäre die Zusammensetzung folgende:

	Gefunden.		Berechnet.
Uranoxydul	34,94	5 At.	34,62
Antimonsäure		3 -	51,64
Wasser	14,75	15 -	13,74
			100.

Es ist folglich ein basisches Salz, $\dot{U}^5 \dddot{S}b^3 + 15\dot{H}$.

Wolframsaures Uranoxydul.

Eine Auflösung des krystallisirten zweifach wolframsauren Ammoniaks erzeugt in Uranchlorür einen bräunlichen Niederschlag von wolframsaurem Uranoxydul.

Mit Chlorwasserstoffsäure erhitzt, färbt er sich blau und löst sich dann zu einer grünen Flüssigkeit auf, aus welcher Alkalien ein oxydhaltiges Uranoxydul fällen. Von Salpetersäure wird er oxydirt, während sich eine gelbe uranhaltige Wolframsäure abscheidet. Von Schwefelsäure wird er nicht aufgelöst. Im frisch gefällten, noch feuchtem Zustande wird er durch Erhitzen mit Kali und Ammoniak, vollständig jedoch nur vom ersteren, zerlegt, wobei sich Uranoxydulhydrat abscheidet; nach dem Trocknen hingegen ist er auch durch Kali nicht mehr vollständig zersetzbar. Säuren fällen aus der alkalischen Flüssigkeit Wolframsäure.

2,227 Grm. verloren bei anhaltendem Erhitzen, ohne zu glühen, 0,206, und nachher angewandte Glühhitze vermehrte diesen Verlust nicht. Der Rest wurde mit kohlensaurem Natron geglüht und die Masse mit Wasser ausgezogen, worauf das rückständige Uranoxydul, in Salpetersäure aufgelöst und mit Ammoniak gefällt, 0,597 Oxydoxydul =0,5744 Uranoxydul gab.

Aus der alkalischen Flüssigkeit wurde die Wolframsäure nach der Methode von Berzelius durch Neutralisation mit Salpetersäure und Zusatz von salpetersaurem Quecksilberoxydul nebst einigen Tropfen Ammoniak gefällt, wobei 1,445 geglühte Wolframsäure sich ergaben.

Hieraus folgt der Gehalt der Verbindung:

	Gefunden.		Berechnet.
Uranoxydul	25,88	2 At.	24,91
Wolframsäure	64,84	3 -	65,19
Wasser	9,25	6 -	9,90
	99,97		100.

Diese Verbindung, $\dot{U}^2\dddot{W}^3 + 6\dot{H}$, entspricht mithin nicht dem Ammoniaksalze, von dessen Säure $\frac{1}{4}$ in der Flüssigkeit zurückbleibt, und zwar in Verbindung mit Uranoxydul, daher dieselbe auch, wie der Versuch zeigte, schwach grün gefärbt war.

Molybdänsaures Uranoxydul.

Wird zu Uranchlorür eine Auflösung des krystallisirten neutralen molybdänsauren Ammoniaks gesetzt, so erfolgt ein dunkel grünschwarzer Niederschlag und eine dunkelblaue Flüssigkeit. Hieraus ergiebt sich schon, dafs eine Reduction der Molybdänsäure zu molybdänsaurem Molybdänoxyd, und andererseits eine Oxydation des Uranoxyduls zu Oxyd dabei stattfindet. Wäscht man den Niederschlag mit heifsem Wasser anhaltend aus, so löst sich das in der salzhaltigen Flüssigkeit mit niedergefallene molybdänsaure Molybdänoxyd allmälig auf, und es bleibt zuletzt ein bräunliches Pulver zurück, welches sich als ein Gemenge von den molybdänsauren Salzen des Uranoxyduls und Oxyds zu erkennen giebt, worin das erstere aber bei weitem vorherrscht. Durch Kochen mit Kalilauge wird diese Substanz zerlegt, indem sich die Molybdänsäure auflöst, und ein dunkles Uranoxydul abscheidet, welches in Chlorwasserstoffsäure leicht mit gelblichgrüner Farbe auflöslich ist. An und für sich wird sie von dieser Säure in der Hitze mit grüner Farbe aufgelöst, welche beim Verdünnen sich in Gelb umwandelt.

Obgleich die Menge des Uranoxyds in diesem Nie-

derschlage, der Farbe des durch Kali ausgeschiedenen Oxyds zufolge, nur gering seyn kann, so führt eine genauere Analyse doch zu keinem sicheren Resultate. In einem bedeckten Tiegel stark erhitzt, verlor er 9,07 Proc. am Gewicht, welches beim Glühen keine Aenderung erlitt, während die Substanz zu einer gelbgrünen krystallinischen Masse schmolz, aus welcher am Deckel des Tiegels einige Krystalle von Molybdänsäure sublimirt waren. Durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron u. s. w., ergaben sich 39,5 Proc. Uranoxydul.

Durch einen neuen Zusatz von molybdänsaurem Ammoniak zu dem blauen Filtrate von der Darstellung der oben beschriebenen Verbindung erfolgt ein rein dunkelblauer Niederschlag, welcher neben molybdänsaurem Molybdänoxyd deutlich molybdänsaures *Uranoxyd* enthält. Er liefert nämlich mit Chlorwasserstoffsäure eine grünlichgelbe Auflösung, aus welcher Ammoniak gelbes Uranoxyd-Ammoniak niederschlägt.

Setzt man umgekehrt zu einer Auflösung von molybdänsaurem Ammoniak etwas Uranchlorür, so entsteht ein geringer bräunlicher Niederschlag, der aber sehr schnell dunkelgrün wird. Beim Erhitzen des Ganzen löst er sich in der gleich gefärbten Flüssigkeit vollkommen auf.

Chromsaures Uranoxydul.

Die Chromsäure verhält sich zum Uranoxydul ganz analog der Molybdänsäure, indem sich Uranoxyd und Chromoxyd bilden. Setzt man zu Uranchlorür allmälig neutrales chromsaures Kali, so entsteht ein gelbbrauner Niederschlag, der sich aber im Anfange wieder auflöst, bis eine hinreichende Menge chromsauren Kalis vorhanden ist. Nimmt man ihn auf's Filtrum, so läuft eine tief rothgelbe Flüssigkeit hindurch. Nach dem Auswaschen wird er durch Digestion mit Kalilauge zersetzt, indem sich Chromsäure auflöst, und ein grüner Rückstand bleibt,

der in Chlorwasserstoffsäure mit grüner Farbe auflöslich ist, und aus Chromoxyd, Uranoxyd und Uranoxydul besteht. Ohne Zweifel ist dieser Niederschlag ein Gemenge von chromsaurem Uranoxyd und Chromoxyd-Uranoxydul. Seine Zusammensetzung scheint indessen ziemlich constant zu seyn, wie die Resultate zweier Analysen mit einem zu verschiedenen Zeiten dargestellten Präparate ausweisen, wobei Chrom und Uran als Oxyd berechnet sind:

	I.	II.
Chromoxyd	24,70	23,72
Uranoxyd	54,45	53,38
Glühverlust	18,55	
	97,70	

Ungefähr die Hälfte des Chromgehalts ist als Chromsäure, die andere Hälfte als Oxyd vorhanden. In dem Filtrat findet man neben Chromsäure gleichfalls eine ansehnliche Menge Uranoxyd.

Weinsteinsaures Uranoxydul.

Setzt man Weinsteinsäure zu einer Auflösung von Uranchlorür, so entsteht ein reichlicher graugrüner Niederschlag von weinsteinsaurem Uranoxydul, welcher sich auf dem Filtrum leicht auswaschen läfst. Er ist in Chlorwasserstoffsäure leicht auflöslich, in Weinsteinsäure selbst hingegen nur in geringer Menge, indem sich dabei grünes leichtlösliches nicht krystallisirendes saures Salz bildet, dessen Auflösung von Alkalien nicht gefällt wird, während die chlorwasserstoffsaure Auflösung des unlöslichen Salzes von Ammoniak eine Fällung erleidet, welche, der Farbe nach zu urtheilen, das unveränderte Salz, jedenfalls kein reines Uranoxydul ist. Hatte man sie jedoch mit Weinsteinsäure versetzt, so bleibt sie beim Uebersättigen mit Ammoniak ungetrübt, und nimmt blofs eine bräunlichgelbe Farbe an.

Zur Analyse wurden I. 1,309 Grm. des lufttrocknen Niederschlags im Wasserbade so lange erhalten, bis sie nichts mehr am Gewicht verloren. Verlust =0,154 =11,76 Proc.

Beim Glühen an der Luft blieben, nachdem die Kohle verbrannt war, 0,715 Oxydoxydul =0,6879 Uranoxydul zurück.

II. 0,95 des bei 100° getrockneten Salzes wurden mit Kupferoxyd auf die gewöhnliche Weise verbrannt. Sie lieferten 0,457 Kohlensäure =0,12464 Kohlenstoff [1]), und 0,128 Wasser = 0,01422 Wasserstoff.

Hiernach enthält das Salz:

	Bei 100° getrocknet.	Lufttrocken.
Uranoxydul	59,57	52,56
Kohlenstoff	13,12	
Wasserstoff	1,08	31,77
Sauerstoff	21,81	
Wasser	3,75	15,51
	99,44	99,84.

Es ist daher nicht die neutrale Verbindung, sondern enthält auf 2 At. Säure 3 At. Uranoxydul, so dafs, $\overline{T}=C^4H^4O^5$ gesetzt, die berechnete Zusammensetzung folgende ist:

	Für das bei 100° getrocknete Salz.	Für das lufttrockne Salz.
	$2\dot{U}^3\overline{T}^2+3\dot{H}$.	$\dot{U}^3\overline{T}^2+6\dot{H}$.
Uranoxydul	58,37	52,31
Kohlenstoff	13,73	
Wasserstoff	1,14	38,85
Sauerstoff	22,90	
Wasser	3,86	13,84
	100.	100.

Wein-

1) Atg. des Kohlenstoffs =75.

Weinsteinsaures Uranoxydul-Kali.

Beim Vermischen von Uranchlorür mit einer Auflösung von neutralem weinsteinsaurem Kali entsteht ein Niederschlag, welcher die eben beschriebene Verbindung ist. Das Filtrat ist aber stärker gefärbt als bei Anwendung von Weinsteinsäure als Fällungsmittel, und es setzt nach einiger Zeit Krystalle von Weinstein ab, gebildet in Folge des Niederfallens von basischem Salze.

Um ein Doppelsalz in reinem Zustande zu erhalten, trägt man den noch feuchten Niederschlag von weinsteinsaurem Uranoxydul in eine concentrirte Auflösung von weinsteinsaurem Kali, und erwärmt, wodurch er sich zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit auflöst. Läfst man dieselbe freiwillig verdunsten, so krystallisirt anfangs Weinstein heraus, und zuletzt trocknet sie zu einer schwarzen glänzenden Masse ein, welche man durch Wiederauflösen in wenig Wasser von noch beigemengtem Weinstein zu befreien hat.

Auch durch Kochen von frisch gefälltem Uranoxydulhydrat mit Weinstein und Wasser bildet sich diefs Doppelsalz.

1,398 Grm., die über Schwefelsäure getrocknet worden waren, wurden bei Luftzutritt geglüht, in verdünntem Königswasser aufgelöst und mit Ammoniak gefällt. Sie gaben 0,702 Oxydoxydul = 0,675 Uranoxydul. Aus dem Filtrat wurden durch Abdampfen und Behandeln mit Schwefelsäure 0,34 schwefelsaures Kali = 0,1838 Kali erhalten.

Nimmt man an, dafs in diesem Doppelsalze ein mehr basisches als das zuvor beschriebene enthalten ist, und zwar eine Verbindung, in welcher der Sauerstoff von Basis und Säure = 1 : 2 ist, so hat man:

	Gefunden.		Berechnet.
Kali	13,15	2 At.	13,19
Uranoxydul	48,32	5 -	47,51
Weinsteinsäure		4 -	36,78
Wasser		2 -	2,52
			100

und die Formel: $2\dot{K}\overline{T} + \dot{U}^5 \overline{T}^2 + 2\dot{H}$.

Die Auflösung dieses Salzes, welche sich schon durch ihre Farbe von der aller anderen Uranoxydulsalze wesentlich unterscheidet, wird von Kali, nicht aber von Ammoniak oder den kohlensauren Alkalien gefällt.

Es existirt gleichfalls ein *weinsteinsaures Uranoxydul-Ammoniak*, welches ganz die Eigenschaften des Kalisalzes besitzt.

Essigsaures Uranoxydul.

Es gelang nicht diese Verbindung im festen Zustande rein darzustellen; denn wenn man die durch Auflösen von Uranoxydulhydrat in Essigsäure erhaltene Auflösung bei gelinder Wärme verdampfte, so schied sich die Basis zum grofsen Theil ab, und zwar auf Kosten des atmosphärischen Sauerstoffs in Oxydoxydul verwandelt. Durch freiwilliges Verdunsten erhält man zwar eine feste dunkelgrüne Salzmasse von warzenförmig gruppirten feinen Nadeln, die indessen so stark mit essigsaurem Uranoxyd gemengt sind, dafs sie sich nicht zu einer weiteren Untersuchung eignen.

Ameisensaures Uranoxydul.

Vermischt man eine Auflösung von ameisensaurem Natron mit Uranchlorür, so entsteht ein grüner Niederschlag, der sich in dem Ueberschufs des Natronsalzes mit grüner Farbe auflöst; ein fernerer Zusatz von Uranchlorür trübt die Flüssigkeit nicht. Beim Erhitzen trübt sie sich jedoch, und läfst einen graugrünen Körper fal-

len, welcher Uranoxydul und Ameisensäure enthält. Das Filtrat ist farblos, und enthält viel von der letzteren und eine geringe Menge Uran.

Bernsteinsaures Uranoxydul, aus Uranchlorür und bernsteinsaurem Natron erhalten, ist ein dunkelgrünes unlösliches, oder doch schwerlösliches Salz.

Schwefeluran.

In Betreff dieser Verbindung habe ich nur das Verhalten einer Uranoxydul-Auflösung zu Schwefelwasserstoff untersucht.

Tröpfelt man eine Auflösung von Uranchlorür in einen Ueberschufs von Ammoniumsulfhydrat, so entsteht unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas ein schwärzlicher Niederschlag, welcher beim Auswaschen an der Oberfläche grau wird. Getrocknet, giebt er beim Erhitzen in verschlossenen Gefäfsen Wasser und Schwefel, und einen Rückstand, welcher nur Spuren von Schwefel enthält. Es ist also jener Niederschlag ein Gemenge von Uranoxydulhydrat und Schwefel.

II. *Untersuchung des Uranpecherzes; von Demselben.*

Im Zusammenhange mit den vorhergehenden Versuchen schien es nicht unnütz zu seyn, das Uranpecherz von Neuem zu untersuchen, wiewohl schon Kersten gezeigt hat, dafs diefs Mineral kein Silicat seyn kann, weil der Gehalt an Kieselsäure sehr veränderlich und meistens nur gering ist [1]).

Das Uranpecherz ist im reinsten Zustande gewifs nichts weiter als Uranoxydoxydul; allein als amorphe

1) Diese Annalen, Bd. XXVI S. 491.

Bildung findet man es nicht leicht frei von verschiedenartigen Beimengungen, wozu insbesondere Arsenikkies und Spatheisenstein gehören, welcher letztere sehr reich an Kalk- und Talkerde ist.

Ich benutzte eine dem Aeufseren nach sehr reine Varietät von der Grube »Tanne« zu Joachimsthal, fand indessen sehr bald eine starke Einmengung jenes Carbonats darin; dagegen war sie frei von Schwefel, der im Uranpecherze sonst häufig als Schwefelblei vorhanden ist. Das Pulver des Minerals wurde deshalb mit stark verdünnter Chlorwasserstoffsäure digerirt, ausgewaschen und getrocknet. Der fernere Gang der Analyse war folgender.

Das Pulver verlor bei gelindem Erhitzen ein wenig Wasser. Es wurde mit Salpetersäure digerirt, wobei sich reine Kieselsäure abschied. Die Flüssigkeit wurde mit Schwefelsäure abgedampft, wodurch schwefelsaures Bleioxyd sich abschied, und sodann durch Schwefelwasserstoffgas gefällt. Der dadurch erzeugte Niederschlag enthielt Arsenik, Wismuth, nebst Spuren von Kupfer und Blei; er wurde nach bekannten Methoden weiter bestimmt. Alsdann verdampfte man die uranhaltige Flüssigkeit, um das freie Schwefelwasserstoffgas zu verjagen, neutralisirte sie mit Ammoniak und fügte kohlensaures Ammoniak hinzu, wodurch Eisenoxyd gefällt, Uranoxyd aufgelöst wurde. Das erstere enthielt nur noch Kalkerde, weshalb es in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst und mit Ammoniak gefällt wurde. Die Uranauflösung wurde gleichfalls mit jener Säure übersättigt, erhitzt, um alle Kohlensäure auszutreiben, und hierauf mit Ammoniak gefällt. Im Filtrat fanden sich noch Kalk- und Talkerde.

Auf diese Art fanden sich in 100 Theilen:

Uranoxydoxydul	79,148
Kieselsäure	5,301
Blei	6,204
Eisen	3,033
Kalkerde	2,808
Talkerde	0,457
Arsenik	1,126
Wismuth, mit Spuren von Blei und Kupfer	0,648
Wasser	0,362
	99,087.

Ueber die Art der Beimengungen läfst sich bei ihrer Mannichfaltigkeit kaum entscheiden. Die Kieselsäure ist nicht als Quarz, sondern in Gestalt eines Silicats darin, weil sie sich beim Auflösen des Erzes stets in Gallertform ausscheidet, vielleicht ist sie an Kalk und Eisenoxydul wie im Lievrit gebunden. Auffallend ist der Bleigehalt bei Abwesenheit des Schwefels, indessen ist es wohl mit Eisen und Arsenik verbunden.

Von Vanadin habe ich in diesem Uranpecherz nichts wahrgenommen.

III. *Ueber mehrere in den Braunkohlen- und Torflagern vorkommende harzige Substanzen, und deren Verhältnifs zu einigen Harzen noch lebender Pflanzen;*

von Prof. A. Schrötter in Gräz [1]).

Die erste Veranlassung zu der vorliegenden Arbeit gab Hr. Bergrath Haidinger, indem derselbe die Güte hatte

1) Der wesentliche Inhalt dieser Abhandlung wurde im Auszuge bereits bei der Versammlung der Naturforscher in Mainz mitgetheilt.

mir eine kleine Parthie eines in einem Braunkohlenlager bei Oberhart nächst Gloggnitz, in der Nähe von Wien, vorkommenden scheereritartigen Minerals, das derselbe *Hartit* nannte, und als eine besondere Mineralspecies aufstellte [1]), zur Analyse zu übersenden. Meine Absicht war anfangs, mich nur auf diese zu beschränken, da schon die geringe Menge, der mir zu Gebot stehenden Substanz jede weitere Untersuchung derselben unmöglich machte. Als ich aber durch die Gefälligkeit des Hrn. Ritter von Amstein eine sehr vollständige Suite der in dem oben erwähnten Lager vorkommenden Braunkohlen erhielt, wurde ich bestimmt, meinen anfänglichen Plan zu erweitern, da mir die vorliegende Kohle, der grofsen Menge mit Aether extrahirbaren Substanzen wegen, die sie enthielt, zu einer Untersuchung ihrer näheren Bestandtheile besonders geeignet erschien. Ich glaubte eine so günstige Gelegenheit um so weniger unbenutzt vorübergehen lassen zu dürfen, als es nicht zu läugnen ist, dafs unsere Kenntnisse von den Verbindungen, welche bei der Umwandlung der Vegetabilien in Braunkohle und Torf als secundäre Bildungen auftreten, trotz der Bemühungen mehrerer Chemiker, noch sehr unvollkommen und verworren sind. Ueberzeugt, dafs vereinzelte Analysen von Substanzen, wie die in Frage stehenden, nur wenig dazu beitragen können Licht über einen so verwickelten, und in mehr als einer Beziehung wichtigen Procefs zu verbreiten, habe ich meine Untersuchungen auch auf das umgewandelte Holz, das in dem Torflager bei Redwitz vorkommt, so wie auf den Bernstein und Retinit ausgedehnt. Da es aber keinem Zweifel unterliegt, dafs die letztgenannten Körper umgewandelte Pflanzenharze sind, so habe ich, der Vergleichung wegen, noch mehrere derselben, nämlich das Elemiharz, den Mastix, das Damara-, Föhren-, Fichten- und Ben-

1) Poggendorff's Annalen, Bd. LIV S. 265.

zoë-Harz, und zwar sämmtlich in ihrem natürlichen Zustande, wie sie sich an den Pflanzen finden, untersucht.

Noch ist über das bei den Analysen befolgte Verfahren zu bemerken, dafs wegen der Schwerverbrennlichkeit sämmtlicher untersuchten Substanzen die Verbrennung stets in einem Strom von Sauerstoffgas vorgenommen werden mufste, welches, wie gewöhnlich, aus einem Gasometer in die Verbrennungsröhre die in Kohlenfeuer erhitzt war, strömte.

Von der Vollkommenheit der Verbrennung überzeugte ich mich, indem ich bei einigen Versuchen das durch den Apparat gegangene Gas auffing und noch besonders untersuchte. Bei vorsichtig geleiteter Operation fand ich es stets frei von jedem Kohlenstoff- und Wasserstoff-Gehalt.

Um übrigens noch auf eine andere Weise von der Richtigkeit des befolgten analytischen Verfahrens versichert zu seyn, untersuchte ich einen Körper von bekannter Zusammensetzung, wozu mir besonders das Paraffin geeignet schien, von dem ich durch die Güte des Hrn. Baron von Reichenbach etwas besafs. Da es sich durch mehrere Jahre vollkommen weifs erhalten hatte und Kalium darin keine Veränderung erlitt, so konnte es für rein gehalten werden. 1,337 Grm. gaben, auf 100 Theile reducirt:

Kohlensäure	312,500	also	Kohlenstoff	85,22
Wasser	133,732	-	Wasserstoff	14,86.

Die nicht vollkommene Uebereinstimmung dieses Resultates mit der Formel CH_2, welche 85,73, Kohlenstoff und 14,24 Wasserstoff verlangt, befremdete mich allerdings, ich begnügte mich aber, mir dieselbe aus irgend einer zufälligen Verunreinigung des Paraffins zu erklären, welche, ungeachtet des obigen Verhaltens, doch immer noch vorhanden seyn konnte. Diese Analyse wurde im Juli 1842 ausgeführt; im September kam mir das Juliheft der *Annales de Chimie* zu Gesichte, in welchem

sich, *p.* 397 *T. V*, acht Analysen des Paraffins von Lewy ausgeführt finden, von denen einige, z. B. die erste, mit der obigen absolut übereinstimmt, indem nur der Wasserstoffgehalt in meiner um 0,06 gröfser ist, als bei der des Paraffins aus dem bituminösen Schiefer von Autun. Das von mir analysirte Paraffin war aus Buchenholztheer bereitet, und diefs ist, nebst andern, der Grund, warum ich dieser Analyse hier erwähne, da sich unter denen von Lewy analysirten Sorten keine von gleichem Ursprunge befindet.

In einigen Fällen habe ich die Verbrennung mit chromsauren Bleioxyd bewerkstelligt; die Anordnung war aber so getroffen, dafs sich vor demselben eine etwa 12 Zoll lange Schicht von gut oxydirten Kupferspänen befand, die während der ganzen Operation glühend erhalten wurden, und durch welche die Gase gehen mufsten, ehe sie in die Chlorcalciumröhre traten.

Am geschlossenen Ende der Verbrennungsröhre befand sich chlorsaures Kali mit Glaspulver gemengt, durch dessen Erhitzung ein Strom von Sauerstoffgas durch den Apparat geleitet werden konnte, der hinreichend war, sowohl das reducirte Kupfer wieder zu oxydiren, als alle Kohlensäure aus demselben zu verdrängen. Ich hatte vielfache Gelegenheit mich zu überzeugen, dafs man auf diesem Wege sehr gute Resultate erhält, und die Operation dauert nur wenig länger als die Verbrennung mit Kupferoxyd. Allen Berechnungen ist das neue, von Dumas und Stafs festgestellte Atomgewicht des Kohlenstoffs $C = 75$ zu Grunde gelegt.

Da die Braunkohle von Hart der Ausgangspunkt dieser Untersuchung war, so wird es für die folgende Darstellung am zweckmäfsigsten seyn, mit dieser den Anfang zu machen, und denselben Weg beizubehalten, dem ich selbst bei der Untersuchung gefolgt bin.

Braunkohle von Oberhart.

Diese Kohle hat eine dunkelbraune, in's Schwarze gehende Farbe und eine sehr ausgezeichnete Holzstruktur [1]); der Querbruch ist uneben, nicht muschlig und glanzlos. Ihre Härte beträgt 2,0 und ihre Dichte 1,28. Gepulvert und im bedeckten Platintiegel verkohlt, hinterläfst diese Kohle 25,5 Proc. vollkommen zusammengebackener Koke, sie gehört demnach zu den Backkohlen, was bei ihrer Zusammensetzung auffallend ist. Der Destillation unterworfen, giebt dieselbe wenig Theer, aber viel *Essigsäure.* Die bei 100° C. getrocknete Kohle hinterläfst 2,574 Proc. Asche. Bei der Verbrennung geben 1,651 bei 100° getrockneter Kohle, welche 1,6085 aschenfreier Kohle entsprechen:

3,4945 Kohlensäure, 0,9540 Wasser.

Da nun die Kohle noch 0,300 Proc. Stickstoff enthielt, so ist die Zusammensetzung derselben:

Kohlenstoff	59,248
Wasserstoff	5,899
Sauerstoff	34,553
Stickstoff	0,300.

Es unterliegt keinem Zweifel, dafs man weder die Braunkohle noch den Torf und die Steinkohlen als bestimmte Verbindungen der drei constituirenden Elemente, nämlich des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und Sauerstoffs betrachten darf; denn sie sind in einer beständigen, wenn auch langsam fortschreitenden Aenderung begriffene Körper. Sie müssen aus diesem Grunde veränderliche Ge-

1) Prof. Unger hatte die Güte, diese Braunkohle mit dem Mikroskope zu untersuchen, wobei sich ergab, dafs die Stücke, welche deutliche Holztextur zeigten, sich als ein Nadelholz zu erkennen gaben. Die Art ist bei den meisten Ligniten, wegen der Zusammendrückung und Quetschung, welche sämmtliche Elementarorgane erfuhren, sehr schwer zu bestimmen, doch läfst sich nicht ohne Grund vermuthen, dafs das in Braunkohle verwandelte Holz der *Peuce acerosa Ung.* einem in der Braunkohlenformation sehr verbreiteten Nadelholze angehöre.

menge von gewissen näheren, gröfstentheils noch unbekannten Bestandtheilen seyn, wofür gerade die vorliegende Arbeit neue Belege enthält. Defsungeachtet wird es gut seyn auch hier von der grofsen Bequemlichkeit, welche chemische Formeln gewähren, Gebrauch zu machen, insbesondere da die obige Zusammensetzung einen sehr einfachen Ausdruck giebt. Sie läfst sich nämlich durch die einfache Formel

$$C_{12}H_{14}O_5$$

darstellen, denn diese giebt folgende berechnete Zusammensetzung derselben:

Kohlenstoff	60,50
Wasserstoff	5,87
Sauerstoff	33,62.

Die Harter Braunkohle wurde nun im Verdrängungsapparate so lange mit Aether behandelt, bis sie dadurch ganz erschöpft war. Auf die so erhaltene braune Lösung werde ich später zurückkommen, und will jetzt nur die Zusammensetzung der extrahirten Kohle angeben. 100 Gwth. bei 100° getrockneter Kohle, wobei bereits der Aschengehalt abgezogen ist, geben:

199,447 Kohlensäure, 53,873 Wasser.

Diesen entspricht:

			Berechnet.
Kohlenstoff	54,396	11 At.	54,463
Wasserstoff	5,886	14 -	5,777
Sauerstoff	39,718	6 -	39,682.

Die mit Aether erschöpfte Kohle läfst sich also durch die Formel $C_{11}H_{14}O_6$ darstellen, woraus man ersieht, dafs sie an Kohlenstoff und Wasserstoff ärmer ist als die Vorige, und dafs sie dem Holze in der Zusammensetzung ungemein nahe ist; denn dasselbe enthält, nach der Formel $C_{24}H_{44}O_{22}$ berechnet, 52,18 Kohlenstoff, 5,31 Wasserstoff und 42,51 Sauerstoff. Aus dieser Aehnlichkeit wird die Gegenwart der Essigsäure unter den Destillationsproducten dieser Kohle begreiflich.

Hartit.

Dieses von Hrn. Bergrath Haidinger zuerst beobachtete und beschriebene Mineral findet sich, jedoch nur in geringer Menge, auf den Braunkohlen von Hart, und zwar insbesondere auf den Querbrüchen derselben. Es besitzt nach den Bestimmungen des Hrn. Haidinger, mit welchen meine eigenen sehr gut übereinstimmen, eine Dichte von 1,046 und schmilzt bei 74° C. Das Mineral ist bei gewöhnlicher Temperatur sehr spröde, und läſst sich leicht zu Pulver reiben. Erst bei einer bedeutend höheren Temperatur destillirt der Hartit in Form eines gelblichen Oeles über, wobei jedoch nur eine sehr geringe Menge desselben eine Zersetzung erleidet, während der bei weitem gröſste Theil sogleich wieder in dem kalten Theile des Röhrchens erstarrt und seine früheren Eigenschaften unverändert beibehält. Die Zersetzung ist so unbedeutend, daſs sich bei vorsichtiger Erwärmung (und hinreichender Menge) höchst wahrscheinlich die Dichte seines Dampfes bestimmen lieſse. Der Hartit ist im Aether sehr reichlich, im Alkohol viel weniger auflöslich. Aus ersterem krystallisirt er in schönen, seidenglänzenden, ihrer Kleinheit wegen nicht bestimmbaren Krystallen. Englische Schwefelsäure greift ihn in der Kälte gar nicht, bei 100° C. nur sehr wenig an, bei stärkerer Erhitzung aber wird er unter Schwärzung der Säure und Entwicklung von schwefliger Säure zersetzt. Dieses Verhalten gegen kalte Schwefelsäure kann, wie ich mich später überzeugt habe, mit Vortheil benutzt werden, den Hartit vollkommen rein darzustellen. Um den Hartit von anhängender Braunkohle und Erde zu reinigen, wurde derselbe in einer Eprouvette so lange bei möglichst niederer Temperatur im Flusse erhalten, bis sich alle fremdartigen Theile zu Boden gesetzt hatten. Nachdem die Masse erkaltet war, konnten diese Substanzen leicht entfernt werden. Kalium kann im Hartit

bis zum Schmelzen erhitzt werden, ohne die mindeste Veränderung zu erleiden, indem es darin eine glänzende Oberfläche wie ein Quecksilberkügelchen behält: der Hartit enthält also keinen Sauerstoff, was auch die zwei folgenden Analysen bestätigen. Sie gaben, auf 100 Th. reducirt, folgende Resultate:

	1.	2.
Kohlensäure	320,740	320,851
Wasser	100,430	108,946

	1.	2.	
Kohlenstoff	87,473	87,503	3 At. = 87,82
Wasserstoff	12,048	12,105	5 - = 12,18
	99,521	99,608.	

Dieser Zusammensetzung entspricht die Formel:

$$C_6 H_{10}.$$

Vielleicht kann man den Hartit als eine Verbindung zweier Kohlenwasserstoffe, nämlich als $C_4 H_6 + 2 CH_2$ oder als $C_5 H_8 + CH_2$ betrachten, wodurch die ungewöhnliche Zusammensetzung desselben eine Erklärung fände.

Mit dem Hartit procentisch gleich zusammengesetzt, ist höchst wahrscheinlich das *Tekoretin*, eine Substanz, welche man in den Intercellulargängen der Fichtenstämme aus den Sümpfen bei Holtegaard in Dänemark gefunden hat. Reenstrup hat dieselbe analysirt [1]), und sie aus 87,19 Kohlenstoff und 12,81 Wasserstoff zusammengesetzt gefunden. Derselbe leitet zwar aus dieser Zusammensetzung die Formel $C_{10} H_{18}$ ab; allein diese giebt 87 Kohlenstoff und 13 Wasserstoff, was mit dem gefundenen Resultate viel weniger übereinstimmt als die für den Hartit geltende Formel $C_6 H_{10}$. Da jedoch der Schmelzpunkt des Tekoretins bei 45° liegt, und aufser dem Verhalten desselben gegen Aether und Weingeist,

1) Journal für pract. Chemie, von Erdmann etc. Bd. XX S. 461.

das mit dem des Hartit übereinstimmt, nichts von dieser Substanz bekannt ist, so dürfte es am zweckmäſsigsten seyn, beide Körper so lange als verschieden aufzuführen bis weitere Untersuchungen zu einem begründeten Urtheil über ihre Identität berechtigen. Hr. Reenstrup beschreibt unter dem Namen *Phylloretin* noch einen anderen Kohlenwasserstoff von demselben Fundorte, welcher 90,7 Kohlenstoff und 9,3 Wasserstoff enthält, also durch die Formel $C_8 H_{10}$ ausgedrückt werden kann, und folglich auch von dem Hartit verschieden ist. Dieser Körper schmilzt bei 87° C.

Hartin.

Während ich mit der Untersuchung des Hartits beschäftigt war, erhielt ich von Hrn. Steiger von Amstein eine zweite Sendung von Braunkohle, aus einer anderen Gegend desselben Lagers bei Hart, an der sich ebenfalls eine dem Hartit ganz ähnliche Substanz, und zwar auch vorzüglich an den Querbrüchen der Braunkohlen, vorfand. Ich konnte durch Abkratzen einige Grammen derselben gewinnen, und wollte sie, wie dieſs beim Hartit geschehen war, von den anhängenden fremdartigen Körpern durch Schmelzen im Wasserbade befreien. Allein es zeigte sich, daſs selbst die Temperatur des siedenden Wassers noch nicht hinreichte das Mineral zum Schmelzen zu bringen.

Die weitere Untersuchung hat gelehrt, daſs diese Substanz nicht nur im Schmelzpunkt, sondern auch in jeder andern Beziehung sowohl vom Hartit als von allen bisher bekannten Verbindungen dieser Art verschieden ist, weswegen ich für dieselbe, in Ermanglung eines besseren, den Namen *Hartin* in Vorschlag bringe, durch welchen man wenigstens an sein Vorkommen mit dem Hartit, und also auch an den Fundort überhaupt erinnert wird.

Die Eigenschaften des Hartins sind folgende: Der-

selbe ist weifs, geruch- und geschmacklos, im Wasser ganz unlöslich. Aus der heifsen concentrirten Lösung in Naphta krystallisirt derselbe beim Erkalten in langen, nadelförmigen Krystallen, deren Form sich ihrer Kleinheit und ihrer krummen Flächen wegen durch Messung nicht bestimmen läfst, die aber prismatisch, wie die Krystalle des Aragonits seyn dürften, denen sie überaus ähnlich sind. Die Dichte derselben beträgt, auf 0° reducirt und bei 19° C. mittelst des Picnometers bestimmt, 1,115.

Er läfst sich zwischen den Fingern nicht kneten, sondern nur zu Pulver zerreiben. Bei 200° C. wird derselbe weich, bei 210° schmilzt er zu einer klaren, etwas gelblichen ölartigen Flüssigkeit; es tritt aber hiebei schon eine Zersetzung ein, denn die Flüssigkeit färbt sich immer dunkler, und verbreitet einen unangenehmen, brenzlichen Geruch. Man sieht also, dafs die Temperatur, bei welcher der Hartin schmilzt, und die, bei welcher er zerlegt wird, sich sehr nahe liegen. Wird der Hartin so weit erhitzt, dafs er eine angehende Zersetzung erleidet, so erstarrt er zu einem um so dunkleren und dem Wachse um so ähnlicheren Körper, einer je höheren Temperatur derselbe ausgesetzt war. Aether, der sonst auf den Hartin nur wenig auflösend wirkt, zieht aus der geschmolzenen Masse den zersetzten Theil aus, und nimmt dabei eine desto dunklere Farbe an, je weiter die Zersetzung vorgeschritten war, während der noch unzersetzt gebliebene Theil des Hartins weifs zurückbleibt.

Bei 260° C. destillirt der Hartin in Form eines gelben empyreumatisch riechenden Oeles, das beim Erkalten zu einer bräunlichgelben krystallinischen Masse erstarrt, über. Hiebei wird fortwährend zuerst Kohlenoxyd, dann ölbildendes Gas und eine geringe Menge einer sauern Flüssigkeit erzeugt. Das ölartige Destillat besteht offenbar aus zwei Theilen, nämlich aus einem

übelriechenden bräunlichgelben Theer und aus einem weifsen krystallinischen Kürper. Beide sind im Aether sehr leicht löslich, und beim freiwilligen Verdunsten der gelben Lösung krystallisirt die weifse Substanz heraus, welche näher zu untersuchen die geringe Menge derselben nicht erlaubte. Wird der Hartin bei Luftzutritt erhitzt, so entzündet sich derselbe und brennt mit leuchtender, stark rufsender Flamme. Im absoluten Alkohol, selbst in kochendem, ist der Hartin nur sehr wenig löslich, etwas mehr davon, aber auch nur wenig, löst Aether. Das beste Lösungsmittel für denselben ist Naphta. Ich gebrauchte die, welche durch Destillation der natürlichen Naphta von Amiano zuerst für sich und dann über Schwefelsäure erhalten wurde, und welche bei 210° C. siedet.

Von der Schwefelsäure wird der Hartin in der Kälte fast gar nicht, beim Erwärmen aber vollständig zerlegt.

Um den Hartin zur Analyse vollkommen rein zu erhalten, wurde die von der Kohle abgekratzte Substanz zuerst so lange mit Aether ausgewaschen, bis dieser ungefärbt abflofs. Diefs geschah, um hiedurch vor Allem das aus der anhängenden Kohle extrahirbare braune Harz zu entfernen, was nachher nicht mehr vollständig zu bewerkstelligen ist. Die von anhängenden Aether durch Erwärmung befreite graue Masse wurde nun mit siedender Naphta behandelt, und auf diese Weise blendend weifse, stark glänzende Krystalle erhalten. Diese wurden nun, um sie von der Naphta zu befreien, zwischen Druckpapier stark geprefst, dann mit Alkohol und zuletzt mit Aether ausgewaschen, unmittelbar vor der Analyse aber bis 200° C., also fast bis zum Schmelzen erhitzt. Ich hatte nur Substanz für eine Analyse, nämlich 0,727 Grm.; diese gaben, auf 100 Th. reducirt:

Kohlensäure	286,933
Wasser	98,212.

Diesen entsprechen:

		Berechnet.
Kohlenstoff	78,26, das ist 10 At.	=78,44
Wasserstoff	10,92 - - 17 -	=11,08
Sauerstoff	10,82 - - 1 -	=10,45.

Die empirische Formel für den Hartin wäre demnach:

$$C_{20}H_{34}O_2,$$

und er enthält also nur 2 Atome Wasserstoff mehr als Campher.

Schon oben wurde erwähnt, dafs die Harter Braunkohle eine reichliche Menge eines im Aether leicht lösbaren braunen Harzes enthält; dieses konnte nun der Vermittler seyn, durch welchen auch der Hartin leichter in Aether löslich wird, und daher konnte sich auch im ätherischen Extract Hartin finden, besonders wenn dasselbe viel überschüssigen Aether enthält, was hier der Fall war. In der That zeigten sich, nachdem der Aether zum Theil von dem braunen Extracte abdestillirt war, in demselben eine Menge glänzender Flitterchen, welche durch Filtration abgesondert und mit Aether gewaschen ganz weifs und silberglänzend erschienen.

Die Eigenschaften dieser Substanz sind denen des Hartins sehr ähnlich; sie ist geruch- und geschmacklos, und besitzt eine Dichte von 1,120. Gegen Alkohol, Aether und Naphta verhält sie sich wie der Hartin; und scheidet sich aus der Lösung in der letztgenannten Flüssigkeit in Krystallen ab, welche von denen des Hartins schwer zu unterscheiden sind. Gegen Schwefelsäure verhält sich diese Substanz eben so wie der Hartin, nur in dem Verhalten gegen die Wärme weicht diese Substanz vom Hartin ab. Während dieser nämlich schon bei 200° zu schmelzen beginnt, geschieht diefs bei der in Frage stehenden Substanz erst bei 230°, und dabei tritt, noch leichter als beim Hartin, eine Zersetzung ein, so dafs es selbst im Oelbade fast unmöglich ist auch nur 0,1 Grm. dieser Substanz, ohne theilweise Zersetzung, welche sich durch eine mehr oder weniger dunkle Färbung zu erken-

kennen giebt, zu schmelzen. Bei der Destillation wie beim Verbrennen verhalten sich übrigens beide Substanzen sehr ähnlich, und auch bei den Destillationsproducten gilt dasselbe.

Die zur Analyse verwendete Substanz wurde zum feinsten Pulver gerieben und so lange mit Aether ausgewaschen, bis derselbe ganz ungetrübt abflofs, nachher wurde sie im Vacuo bis 160° erhitzt, um jede Spur von Aether zu entfernen. Zwei Verbrennungen gaben folgende Resultate:

	1.	2.
Kohlensäure	287,699	287,200
Wasser	99,144	97,673.

Diesen entsprechen:

	1.	2.
Kohlenstoff	78,464	78,328
Wasserstoff	11,000	10,852
Sauerstoff	10,536	10,820

eine Zusammensetzung, welche noch besser als die des Hartins mit der Formel $C_{20}H_{34}O_2$ übereinstimmt.

Nimmt man die sämmtlichen hier angeführten Thatsachen über die bisher bekannten Eigenschaften des Hartins und der aus dem ätherischen Extracte herauskrystallisirenden Substanzen zusammen, so wird man sehr geneigt seyn, beide Substanzen für gleich zu halten. Geringe Verschiedenheiten in der Dichte und dem Schmelzpunkte können eben so wenig einen specifischen Unterschied zweier Körper begründen, als kleine Abweichungen in der chemischen Zusammensetzung. Niemand wird z. B. aus dem dodecaëdrischen Granate mehrere Species machen wollen, weil seine Dichte von 3,52 bis 4,20 und seine Härte von 6,5 bis 7,5 variirt. Leider war es, der geringen Menge von Substanz wegen, nicht möglich andere Verbindungen derselben zu untersuchen, wodurch sich allein ihre wahre Natur und ihr gegenseitiges Verhältnifs bestimmen läfst. Vorläufig kann man sich vor-

stellen, dafs der Hartin mit dem Kohlenwasserstoff $C_2 H_3$ auf folgende einfache Art zusammenhänge:

$$C_{20} H_{34} O_2 = 10 C_2 H_3 + 2 H_2 O.$$

Jedenfalls ist es eine merkwürdige, durch die vorhergehende Untersuchung festgestellte Thatsache, dafs in einem und demselben Kohlenlager, dem Anscheine nach sehr ähnliche, in ihrem Zusammenhange aber ganz verschiedene krystallisirbare Verbindungen derselben Elemente vorkommen können. Aus dem Folgenden wird sich aber ergeben, dafs auch noch amorphe Verbindungen derselben Stoffe in dieser Kohle enthalten sind.

Wenn man nämlich den braunen ätherischen Extract der Harter Kohle bis zur Vertreibung alles Aethers abdampft, so erhält man ein dunkel schwarzbraunes, dem Asphalt ähnliches Harz, das wieder, in möglichst wenig Aether gelöst, eine geringe Menge Hartin zurückläfst. Bei abermaliger Wiederholung dieser Operation ist diefs nicht mehr der Fall, und man kann nun annehmen, dafs in dem Harze nur wenig mehr von dieser Substanz enthalten ist, da diese nur bei reichlicher Gegenwart von Aether darin löslich ist. Im Folgenden soll nun dieses Harz sammt den daraus darstellbaren anderen Harzen näher beschrieben werden.

Amorphe Harze der Harter Kohle.

Das Harz, welches auf die so eben beschriebene Weise aus der Harter Kohle mittelst Aether gewonnen wird, hat folgende Eigenschaften. Es ist dunkel schwarzbraun, in dünnen Splittern mit gleicher Farbe durchscheinend, hat einen muschligen Bruch, Glasglanz und ist vollkommen amorph. Bei 95° C. wird es weich, bei 110° bis 122° bildet es eine zähe, fadenziehende Masse, und selbst bei 180°, wo bereits eine Zersetzung beginnt, ist es noch nicht dünnflüssig. Im Platinlöffel erhitzt verbreitet es, bevor es sich entzündet, einen angenehmen, der Naphta ähnlichen Geruch, stöfst einen weifsen Rauch

aus, und brennt dann mit leuchtender, stark rufsender Flamme. Bei der Destillation dieses Harzes zeigen sich die gewöhnlichen Erscheinungen. Die wäfsrige Flüssigkeit enthielt Essigsäure, wie diefs, nach dem oben angegebenen Verhalten der Braunkohle selbst, nicht anders zu erwarten war.

Zwei Analysen gaben folgende Resultate:

	1.	2.
Kohlensäure	290,334	291,352
Wasser	87,256	87,565.

Diesen entsprechen:

	1.	2.		Berechnet.
Kohlenstoff	79,182	79,461	21 At.	80,02
Wasserstoff	9,695	9,729	31 -	9,82
Sauerstoff	11,123	10,810	2 -	10,16.

Die Zusammensetzung dieses Harzes kann daher durch die Formel $C_{42}H_{62}O_4$ dargestellt werden.

Das so eben beschriebene Harz läfst sich in zwei andere zerlegen, von denen das eine in Alkohol löslich ist, und in der Folge das Alphaharz genannt werden soll, während das andere sich darin nicht löst und Betaharz heifsen mag.

Das *Alphaharz* ist dem so eben beschriebenen so ähnlich, dafs man sie durch ihr Aussehen nicht von einander unterscheiden konnte. Bei 100° wird es weich, bei 120° ist es geschmolzen; stärker erhitzt, wird es zersetzt, ohne jemals dünnflüssig geworden zu seyn.

Zwei Analysen gaben folgende, auf 100 Th. berechnete Resultate:

Kohlensäure	287,747	287,799
Wasser	82,854	82,300

	1.	2.		Berechnet.
Kohlenstoff	78,477	78,492	42 At.	78,513
Wasserstoff	9,206	9,133	58 -	9,050
Sauerstoff	12,317	12,375	5 -	12,437.

Die Formel für dasselbe ist demnach:

$$C_{42}H_{58}O_{5}.$$

Dieses Harz geht sowohl mit dem Bleioxyd als mit dem Silberoxyd Verbindungen ein, welche man in Gestalt brauner Niederschläge erhält, wenn man weingeistige Lösungen von essigsaurem Bleioxyd, oder salpetersaurem Silberoxyd, die möglichst wenig Wasser enthalten, mit der Lösung des Harzes vermischt. Ich konnte aus Mangel an Substanz nur die Bleiverbindung untersuchen. Die bei 100° getrocknete Bleiverbindung, welche als ein grünlichbraunes Pulver erscheint und sehr hygroskopisch ist, gab in 100 Theilen:

Kohlensäure	231,468
Wasser	60,815
Bleioxyd	19,403

woraus sich folgende Zusammensetzung der Bleiverbindung des Harzes ergiebt:

Kohlenstoff	63,129
Wasserstoff	6,757
Sauerstoff	10,711
Bleioxyd	19,403.

Das mit dem Bleioxyd verbundene Harz hat also in 100 Theilen folgende Zusammensetzung:

Kohlenstoff	78,330
Wasserstoff	8,381
Sauerstoff	13,289

was hinreichend genau mit der oben direct gefundenen Zusammensetzung des Alphaharzes übereinstimmt. Behält man diese Zusammensetzung des Harzes bei, so ist die der Bleiverbindung folgende:

			Berechnet.
Kohlenstoff	63,29	oder 84 At.	=62,27
Wasserstoff	7,29	- 116 -	= 7,14
Sauerstoff	10,02	- 10 -	= 9,89
Bleioxyd	19,40	- 1,5 -	=20,68

woraus sich folgende Formel für die Bleiverbindung ergiebt:

$$4C_{42}H_{58}O_5 + 3PbO.$$

Das *Betaharz*, welches in Alkohol unlöslich ist, gleicht im Aeufseren den beiden vorher beschriebenen Harzen vollkommen. Im Schmelzpunkt aber findet ein bedeutender Unterschied statt, indem dieses erst bei 205° C. erweicht und bei 210° bis 215° sich aufbläht, wo es seinem Zersetzungspunkte nahe kommt. Zwei Analysen, von denen die erste in Sauerstoffgas, die zweite mit chromsaurem Bleioxyd auf die oben angegebene Art angestellt wurde, gaben in 100 Theilen:

	1.	2.
Kohlensäure	277,722	277,086
Wasser	76,306	77,793

				Berechnet.
Kohlenstoff	75,743	75,570	oder 32 At.	=75,9
Wasserstoff	8,478	8,643	- 42 -	= 8,3
Sauerstoff	15,779	15,786	- 5 -	=15,8.

Dem Betaharz entspricht also die empirische Formel:

$$C_{32}H_{42}O_5.$$

Die beiden amorphen Harze der Harter Kohle können auf den Kohlenwasserstoff C_3H_4 zurückgeführt werden, oder man kann ihre Ausdrücke auch so schreiben:

Alphaharz $14C_3H_4 + H_2O + O_4$

Betaharz $10C_3H_4 + H_2O + 2CO_2$

und obwohl sich ein Zusammenhang mit dem unzerlegten Harze dieser Kohle, dessen Formel oben angegeben wurde, nämlich $C_{42}H_{62}O_4$, nicht verkennen läfst, da man diese auch so schreiben könnte: $14C_3H_4 + 3H_2O + O$, so ist es doch nicht möglich hieraus auf die wahre Natur desselben zu schliefsen. Es ist sogar nicht unwahrscheinlich, dafs in diesem Harze noch ein drittes enthalten ist; denn der alkoholische Extract des Harzes wurde mit Bleioxydlösung nicht vollständig gefällt. Die-

ses dritte Harz abzuscheiden, ist bis jetzt noch nicht gelungen.

Von den in dem Torflager zu Redwitz und in den Braunkohlenlagern zu Utznach vorkommenden harzigen Substanzen.

Schon vor längerer Zeit hat Hr. Fikentscher auf eine dem Paraffin ähnliche Substanz aufmerksam gemacht, welche sich an den Stämmen von Föhrenholz vorfindet, die in dem Torflager bei Redwitz häufig vorkommen. Trommsdorff untersuchte diese Substanz näher [1]. Sie ist weifs, krystallinisch, geschmack- und geruchlos, hat eine Dichte von 0,88 und schmilzt bei 107°,5 C. In kaltem Alkohol ist sie nur wenig, in heifsem mehr, am meisten aber in Aether löslich.

Die zur Analyse verwendete Substanz war mittelst Alkohol gereinigt und geschmolzen; sie gab:

Kohlenstoff	92,429	oder 1 At.	C=92,33
Wasserstoff	7,571	- 1 -	H= 7,67

eine Zusammensetzung, welche der Formel C_2H_2 entspricht.

Mit der von Trommsdorff analysirten Substanz ist ohne Zweifel die Substanz von Utznach identisch, welche von E. Kraus unter dem Namen Scheererit näher untersucht wurde [1]. Dieselbe enthält nämlich ebenfalls 92,44 Kohlenstoff in 7,64 Wasserstoff, schmilzt bei 114°, ihre Dichte scheint nicht ganz constant zu seyn. Das Verhalten der beiden Substanzen gegen Alkohol und Aether ist ganz dasselbe. Später untersuchte Bromeis eine der vorigen ganz ähnliche Substanz aus dem Lager von Redwitz, welche er ebenfalls von Hrn. Fikentscher erhalten hatte, und die er *Fichtelit* nannte [3].

1) Annalen der Pharmacie, von Liebig etc. Bd. XXI S. 126.

2) Poggendorff's Annalen, Bd. XLIII S. 143.

3) Annalen der Pharmacie, von Liebig und Wöhler, Bd. XXXVII S. 304.

Diese Substanz gleicht ungemein der vorigen, sie ist weifs, krystallinisch, geruch- und geschmacklos, schmilzt aber schon bei 46° C. Die Dichte ist unbekannt. Zur Verbrennung wurden ganz reine Stücke, wie sie von dem Holze abgenommen werden konnten, genommen. Sie gab:

Kohlenstoff	89,30
Wasserstoff	10,70

was mit der Formel $C_4 H_6$ übereinstimmt.

Ich würde mich wahrscheinlich begnügt haben, in den hier angeführten Thatsachen nur einen Beleg dafür gefunden zu haben, dafs nicht blofs im Braunkohlenlager zu Hart mannichfaltige Verbindungen des Kohlenstoffs neben einander angetroffen werden, wie diefs im Voraus zu vermuthen war, wenn nicht gleich der erste Versuch, den ich mit einer geringen Menge einer weifsen Substanz anstellte, die sich auf einem Stück Holz aus dem Torflager bei Redwitz befand [1]), mir ein von dem vorigen so abweichendes Resultat gegeben hätte, dafs ich dadurch zu einer weiteren Untersuchung veranlafst wurde.

Der Schmelzpunkt der von mir untersuchten Substanz lag nämlich schon bei 39° C., und es konnte deutlich beobachtet werden, dafs einige in der geschmolzenen Masse vertheilte Krystalle noch bei 100° C. nicht geschmolzen waren. Diese Substanz bestand also aus zwei, bei sehr verschiedener Temperatur schmelzenden Körpern. Da, wie man leicht sehen konnte, die ganze Holzsubstanz mit den weifsen Blättchen durchdrungen

1) Durch die bekannte Gefälligkeit des Hrn. Fikentscher kam ich in den Besitz einiger Stücke dieses Holzes, welches Hr. Prof. Unger mikroskopisch zu untersuchen die Güte hatte. Er fand, dafs dieselben sehr gut erhalten sind, und sich mit Bestimmtheit als *Pinus silvestris* (Föhre) erkennen liefsen. Nur unter den dickwandigen Gefäfsen haben hier stellenweise eigenthümliche Veränderungen stattgefunden, wodurch die Gefäfswände ihren Zusammenhang und ihre Textur verloren.

war, so wurde dieselbe zu einem feinen Pulver geraspelt, und dieses mit Aether vollständig extrahirt. Der Aether flofs lichtbraun gefärbt ab, und beim Verdunsten desselben bildeten sich schöne weifse, nadelförmige Krystalle. Nachdem sich dieselben beim längeren Stehen nicht mehr vermehrten, wurde der ölartige, flüssige Theil von dem festen krystallisirten getrennt und zuerst näher untersucht.

a) Flüssiger Theil.

Dieser Theil, welcher sich als ein ziemlich dickflüssiges, braun gefärbtes Oel darstellte, wurde, um allen Aether zu vertreiben, bis 100° C. erhitzt und blieb dann länger in einem leicht bedeckten Glase stehen. Die ölartige Flüssigkeit färbte sich hiebei immer dunkler, und zuletzt schied sich ein röthlichbraunes, dickes, schmieriges Harz aus, das an den Wänden des Gefäfses haftete, und von welchem das Flüssige, welches jetzt als ein klares und lichtgelb gefärbtes Oel erschien, durch Abgiefsen leicht getrennt werden konnte. Dieses Oel erlitt nun, weder in offenen noch in geschlossenen Gefäfsen aufbewahrt, eine weitere Veränderung; es hatte einen angenehmen, der Benzoë ähnlichen Geruch, und war in Alkohol nur sehr wenig, in Aether aber sehr reichlich lösbar. In Schwefelsäure löste sich dasselbe schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Leichtigkeit, und bildete eine rothe trübe Lösung, aus der sich beim Verdünnen mit Wasser ein gelbliches Oel und ein röthliches Harz abscheiden. Ersteres scheint unverändertes Oel zu seyn, letzteres ist ein dickflüssiges Harz, das ganz wie Petroleum riecht. Weder das Verhalten dieser beiden Körper, noch ihre Zusammensetzung konnte der geringen Menge wegen ausgemittelt werden, nur das Oel selbst wurde weiter untersucht. Durch Kalium erlitt es weder eine Veränderung, noch entwickelten sich Gasblasen; es war also frei von Sauerstoff und trocken.

Eine Analyse gab in 100 Theilen:

Kohlensäure	324,804
Wasser	102,100

			Berechnet.
Kohlenstoff	88,582	oder 2 At.	=88,904
Wasserstoff	11,344	- 3 -	=11,096.

Die empirische Formel für diesen Körper ist also $C_4 H_6$.

Es ist somit dieses Oel mit dem in demselben Torflager vorkommenden Fichtelit isomer. Was aber noch besonders interessant erscheint, ist, dafs der Pyroscheererit, welchen Kraus durch wiederholte Destillation der oben erwähnten, von ihm untersuchten Substanz aus dem Braunkohlenlager bei Utznach erhielt, und welcher bei gleicher Zusammensetzung sowohl in fester als flüssiger Form erscheinen kann, genau wie der feste und der so eben beschriebene flüssige Fichtelit zusammengesetzt ist. Der Kraus'sche Scheererit giebt also bei der Destillation, unter Zurücklassung eines kohligen Rückstandes, sowohl festen als flüssigen Fichtelit, und es wäre gar nicht unmöglich, dafs auch die von mir untersuchte flüssige Modification des Fichtelits durch langes ruhiges Stehen in die krystallisirte Modification übergeht. Es ist zu bedauern, dafs die geringe Menge von Substanz, welche bisher den Chemikern zu Gebote stand, sie gehindert hat eine sorgfältige Vergleichung dieser Körper in Betreff ihres Verhältnisses zu andern Stoffen vorzunehmen, da dieser Gegenstand nicht blofs ein chemisches, sondern, und vielleicht noch in höherem Grade, ein geologisches Interesse darbietet.

b) Fester krystallinischer Theil.

Die vorerwähnten Krystalle, welche aus dem Oele herauskrystallisirt waren, wurden nun durch starkes Pressen zwischen Filtrirpapier von demselben so viel als möglich befreit. Sie erschienen vollkommen weifs und schmolzen bei 137°; in der geschmolzenen gelblichen Masse

waren aber noch kleine Kryställchen zu bemerken, die erst bei 160° verschwanden. Die Krystalle wurden abermals im Aether gelöst, und nur die zuerst anschiefsenden abgesondert und durch Pressen wie vorher behandelt. Ihr Schmelzpunkt war nun auf 145° gestiegen, während die Temperatur, bei welcher die Flüssigkeit vollkommen klar erschien, wieder genau 160° betrug.

Es unterliegt keinem Zweifel, dafs, wenn diese Reinigung noch einige Mal hätte wiederholt werden können, der Schmelzpunkt erst bei 160° eingetreten wäre, und dafs diesen Krystallen noch immer etwas von dem leichtschmelzbaren Oele anhängt. Da indefs eine weitere Reinigung wegen der geringen Menge derselben nicht vorgenommen werden konnte, so wurden die zur Analyse genommen, welche bei 145° zu schmelzen anfingen. Sie gaben in 100 Theilen:

Kohlensäure	292,429
Wasser	99,312

also:

			Berechnet.
Kohlenstoff	79,754	23 At.	=79,78
Wasserstoff	11,035	38 -	=10,97
Sauerstoff	9,211	2 -	= 9,25.

Die Zusammensetzung dieser Substanz wäre somit durch die Formel $C_{23}H_{38}O_2$ darstellbar.

Mit diesem Körper fällt offenbar das *Xyloretin* zusammen, welches Reenstrup in dem mittelst Alkohol erhaltenen Extracte des Fichtenholzes aus den Sümpfen bei Holtegaard erhalten hatte. Das Xyloretin ist nämlich in Alkohol und Aether löslich, krystallisirt, wie es scheint, prismatisch, schmilzt bei 165° und gab bei zwei Analysen:

Kohlenstoff	79,09	78,94
Wasserstoff	10,93	10,81
Sauerstoff	9,98	10,25

was sehr nahe mit der Zusammensetzung der Substanz

aus dem Lager zu Redwitz übereinstimmt. Hr. Reenstrup berechnete zwar für das Xyloretin die Formel $C_{40}H_{68}O_4$; diese giebt aber, nach dem neuen Atomgewichte des Kohlenstoffs, 78,44 Kohlenstoff, 10,08 Wasserstoff und 10,45 Sauerstoff, und da es immer wahrscheinlicher ist, dafs die Analyse zu wenig Kohlenstoff und zu viel Wasserstoff giebt, als umgekehrt, so ist die oben aufgestellte Formel

$$C_{23}H_{38}O_2$$

wohl die zweckmäfsigere.

Nach den hier niedergelegten Erfahrungen wird man nun einen andern Gesichtspunkt über die in dem Lager von Utznach bisher aufgefundenen Substanzen fassen. Es hat nämlich Macaire Prinsep [1]) schon vor etwa 13 Jahren die Substanz, welche Hr. Scheerer zuerst daselbst beobachtet hatte, und die deswegen *Scheererit* genannt wurde, näher beschrieben und analysirt. Derselbe giebt an, dafs der Scheererit bei 44° C. flüssig wird, und bei 92° C. unverändert überdestillirt, wobei sich der weifse Rauch zu durchsichtigen Tröpfchen condensirt, welche bei der Berührung mit einem kalten Körper augenblicklich zu einer feinstrahligen Masse erstarren.

Der geschmolzene Scheererit blieb, selbst nachdem er vollkommen erkaltet war, noch sehr lange flüssig, eine Eigenschaft, die derselbe mit geschmolzenem Phosphor und mehreren anderen Körpern theilt. Im Alkohol löst sich derselbe nur wenig, im Aether hingegen reichlich. Macaire Prinsep erhielt bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 73 Kohlenstoff und 24 Wasserstoff, was die Formel CH_4 giebt. Vergleicht man die Eigenschaften dieses Scheererits mit denen der Substanz aus demselben Lager, welche Hr. Kraus neun Jahre später (a. a. O.) untersucht hat, so kann man nicht umhin zuzugeben, dafs beide Substanzen von einander gänzlich verschieden waren, oder mit anderen Worten, dafs die von Kraus

1) Poggendorff's Ann. Bd. XXXXIII S. 141 und Bd. XV S. 294.

unter den Namen Scheererit untersuchte Substanz gar kein Scheererit war. Denn wollte man auch mit Kraus annehmen, daſs die Analyse von Macaire nicht ganz richtig sey, so bleibt das Verhalten gegen die Wärme, welches Hr. Kraus nicht beachtet zu haben scheint, und das durchaus nicht in Zweifel gezogen werden kann, vollkommen hinreichend einen specifischen Unterschied beider Substanzen zu begründen.

Ich schlage daher vor, der von Macaire untersuchten Substanz, welche bei 44° C. schmilzt, bei 92° unverändert überdestillirt, und die Zusammensetzung CH_4 hat, ihren ursprünglichen Namen *Scheererit* zu lassen, den von Hrn. Kraus untersuchten Körper aber, nach dem von ihm selbst, obwohl aus ganz andern, jedoch sehr zu beachtenden Gründen, ausgesprochenen Wunsche, *Könleinit*, oder besser *Könlit* zu nennen. Natürlich müſste dann der Kraus'sche Pyroscheererit in Pyro-Könlit umgetauft werden.

Es unterliegt somit gar keinem Zweifel, daſs in dem Lager von Utznach im Allgemeinen ganz ähnliche Verhältnisse wie in dem von Hart, Redwitz, Holtegaard und höchst wahrscheinlich in allen andern stattfinden.

Das eigentliche Verhältniſs der in diesem Abschnitte besprochenen Substanzen ist demnach Folgendes:

1) Von der Zusammensetzung CH_4 ist der Scheererit, welcher von Macaire-Prinsep untersucht wurde. Er ist mit dem Grubengas procentisch gleich zusammengesetzt, und bisher nur im Braunkohlenlager zu Utznach gefunden worden. Er schmilzt bei 44° und destillirt bei 92° unverändert über.

2) Nach der Formel C_2H_2 zusammengesetzt, ist die Substanz von Redwitz, welche Trommsdorff, dann die von Utznach, welche Kraus analysirt hat. Der Schmelzpunkt beider Körper liegt zwischen 108° und 114°; sie lassen sich nicht unverändert überdestilliren und sind überhaupt ganz identisch, können daher beide

mit dem Namen *Könlit* bezeichnet werden. Mit diesem Körper haben noch eine gleiche procentische Zusammensetzung das Benzoë, das Retinol, das Octocarbure quadrihydrique von Couërbe und vielleicht auch Faraday's Oelgaskampher.

3) Nach der Formel $C_4 H_6$ zusammengesetzt ist der von Bromeis untersuchte Fichtelit von Redwitz, der bei 46° schmilzt, dann die flüssige Modification desselben, welche ich in dem Holze desselben Lagers nachgewiesen, und endlich auch der Körper, welcher, nach Kraus, durch Destillation des Könlits erhalten wurde, und den man Pyrokönlit nennen könnte. Dieser Name erscheint jedoch ganz überflüssig, da die damit bezeichnete Substanz ganz mit den beiden vorigen übereinstimmt, und da man ohnehin trachten mufs derlei Namen, welche, bei dem Mangel einer wissenschaftlichen Nomenclatur, als ein nothwendiges Uebel betrachtet werden müssen, nicht ohne Noth zu vermehren.

Mit diesen Körpern gleich zusammengesetzt ist auch Faraday's zwei Drittel Kohlenwasserstoff.

Retinit.

Der von mir untersuchte Retinit findet sich in den Kohlengruben von Walchow in Mähren, wo er in abgerundeten kugelförmigen Stücken von der Gröfse einer Erbse bis zur Gröfse eines Kopfes vorkommt, die meistens eine krummschalige Structur besitzen. Dieser Retinit hat einen muschligen Bruch, eine gelbe Farbe, theilweise mit lichter und dunkler gestreiften Zeichnungen, und stellenweise einen hohen Grad von Fettglanz. Im Allgemeinen ist derselbe undurchsichtig, an einigen Stellen aber wird er halbdurchsichtig, wobei denn auch der Glanz sich vermehrt.

Er ist spröde und seine Härte beträgt 1,5 bis 2,0. Die Dichte der durchscheinenden, lichtgelben Stücke be-

trägt 1,044 bis 1,069, die der dunkel gefärbten und undurchsichtigen sinkt bis auf 1,035 herab.

Der Retinit erleidet beim Erwärmen eine eigenthümliche Veränderung; die einzelnen Stückchen desselben werden nämlich, ohne zusammenzuschmelzen, bei 140° durchscheinend und elastisch wie Kautschuck, bei 180° ist dieser Zustand vollständig, bei 250° fangen sich die einzelnen Theile an zu vereinigen und dabei ein gelbes Oel zu bilden. Im Platintiegel erhitzt, brennt derselbe mit stark rufsender Flamme. Bei der Destillation giebt der Retinit, neben gasförmigem Kohlenwasserstoff, einen unangenehm riechenden Theer und eine saure Flüssigkeit, die merkwürdigerweise *Ameisensäure* ist. Weder Bucholz noch Johnston, von denen der erstere den Retinit aus dem Braunkohlenlager bei Halle, letzterer den von Bovey untersuchte, haben diese Säure unter den Destillationsproducten gefunden. Bucholz giebt sogar bestimmt an, dafs die unter den Destillationsproducten sich findende saure Flüssigkeit Essigsäure sey, was wohl auf einem Irrthume beruhen dürfte, der sich wegen der grofsen Aehnlichkeit beider Säuren, wenn man keine weitere Untersuchung derselben vornimmt, sehr leicht einschleichen kann. Da es nicht wahrscheinlich ist, dafs Retinit, wenn gleich von verschiedenen Fundorten, wenn er übrigens richtig bestimmt ist, ein so abweichendes Verhalten zeigen würde, so wäre es der Mühe werth diesen Gegenstand auf's Neue zu untersuchen. Uebrigens ist es, wie ich glaube, zum ersten Mal, dafs man diese Säure unter den Destillationsproducten gefunden hat. Interessant und mit dieser Thatsache in Verbindung stehend ist die Bildung von Ameisensäure im Terpenthinöl, welche Weppen beobachtet hat [1]).

Mittelst Alkohol und Aether lassen sich aus den Retinit Harze ausziehen, die sich sehr ähnlich sind, und einen eigenthümlichen, angenehmen Geruch besitzen. Sie

1) Annalen der Pharmacie, von J. Liebig, Bd. XXXXI S. 294.

sind durchsichtig, gelb, und bleiben nach Vertreibung des Lösungsmittels noch zähe. Der Alkohol löst 1,5 Proc., der Aether 7,5 Proc. Im Schwefelkohlenstoff erweicht der Retinit und wird durchscheinend, löst sich dabei aber nur höchst unbedeutend. In Naphta ist derselbe ebenfalls, selbst bei der Siedhitze, nur sehr wenig löslich; concentrirte Schwefelsäure löst den Retinit schon in der Kälte, und giebt damit eine dunkelbraune Flüssigkeit, aus der sich beim Verdünnen mit Wasser eine graue Masse ausscheidet, die zum Theil aus unverändertem Retinit besteht.

Da eine Untersuchung der näheren Bestandtheile, sowohl dieses, als der noch in dem Folgenden zu besprechenden Harze, aufser den Gränzen liegt, die ich mir für die gegenwärtige Arbeit gesteckt habe, so will ich nur noch die Elementarzusammensetzung des Retinits hier angeben.

Zur Analyse wählte ich sorgfältig ausgesuchte, ganz reine durchscheinende Proben, die von zwei Stücken genommen wurden, welche in einem Zeitraume von mehreren Jahren in dem Lager von Walchow gefunden wurden. Das eine verdanke ich der Gefälligkeit des Hrn. Custos Partsch, das andere erhielt ich von Hrn. Dr. Bader, Mineralienhändler in Wien.

Drei Analysen gaben in 100 Theilen:

	1.	2.	3.
Kohlensäure	294,419	292,915	294,789
Wasser	96,121	96,765	95,746.

Hieraus folgt:

	1.	2.	3.
Kohlenstoff	80,297	80,189	80,700
Wasserstoff	10,680	10,735	10,623
Sauerstoff	9,023	9,077	8,677.

Nebst dem enthält dieser Retinit noch 0,18 Stickstoff. Die reinen Stücke lassen nur eine unmerkbare Spur Asche zurück.

Die Uebereinstimmung dieser Resultate ist so grofs, dafs man nicht umhin kann daraus zu schliefsen, dafs der sämmtliche, in dem Kohlenlager bei Walchow vorkommende Retinit von beständiger, nicht von zufälligen Umständen abhängender Zusammensetzung sey; woraus man vielleicht weiter schliefsen darf, dafs die Vegetabilien, die zu seiner Entstehung Veranlassung gaben, derselben Species oder wenigstens Art angehören, und dafs an allen Punkten dieselben Umstände bei ihrer Umwandlung stattgefunden haben.

Die obigen Resultate geben in Atomen:

$$C_{12} = 80{,}41$$
$$H_{18} = 10{,}66$$
$$O = 8{,}93.$$

Die empirische Formel für den Retinit wäre also:

$$C_{12}H_{18}O,$$

ein Ausdruck, der mit dem bekannten Kohlenwasserstoff C_4H_6 in einer sehr nahen Beziehung steht, indem man den Retinit betrachten kann als $3C_4H_6 + O$.

Bernstein.

Die grofse Aehnlichkeit des Retinits mit dem Bernstein veranlafste mich auch diesen Körper näher zu untersuchen. Ich wählte zur Analyse sehr reine, durchsichtige, wenig gefärbte Stückchen, die ich aus verschiedenen älteren und neueren Vorräthen aussuchte. Drei Analysen gaben folgende, auf 100 Th. berechnete Resultate:

	1.	2.	3.
Kohlensäure	288,4996	287,034	289,0177
Wasser	91,6476	91,459	92,059
also:			
Kohlenstoff	78,678	78,283	78,824
Wasserstoff	10,192	10,162	10,229
Sauerstoff	11,130	11,555	10,947.

Nebst

Nebst diesen Bestandtheilen sind darin noch 0,21 bis 0,23 Stickstoff enthalten, welche von dem Sauerstoff abgezogen werden müssen. In dem Platinschiffchen blieben 0,192 bis 0,195 Proc. einer röthlich gefärbten Asche zurück, die aber bereits bei obigen Angaben in Rechnung gebracht sind, so dafs sich dieselben auf einen von Asche freien Bernstein beziehen. Aus der grofsen Uebereinstimmung dieser Resultate mufs man wieder schliefsen, dafs auch die Zusammensetzung des Bernsteins eine constante sey, welche der Formel $C_{10}.H_{16}O$ entspricht; denn diese giebt:

$$C_{10} = 78{,}96$$
$$H_{16} = 10{,}51$$
$$O = 10{,}52.$$

Das mit Aether aus dem Bernstein extrahirte Harz fand ich mit demselben gleich zusammengesetzt. Zwei Analysen gaben nämlich:

	1.	2.
Kohlensäure	286,989	288,586
Wasser	89,991	90,668

also:

	1.	2.
Kohlenstoff	78,271	78,706
Wasserstoff	9,999	10,174
Stickstoff	11,730	11,120.

Das zu dieser Analyse verwendete Harz war mit Wasser gekocht worden, bis sowohl der Aether als das von Berzelius beobachtete flüchtige Oel, welches demselben sehr hartnäckig anhängt, entfernt waren. Auf diese Art bereitet, hat das Harz alle die Eigenschaften, die Berzelius daran beobachtet hat; es ist nämlich undurchsichtig, spröde, besitzt einen sehr angenehmen aromatischen, dem des geriebenen Bernsteins nicht unähnlichen Geruch und einen muschligen Bruch mit Fettglanz. Ich fand, dafs es bei 90° weich, bei 120° dickflüssig, bei 170° dünnflüssig wird. Das einmal geschmolzene

und wieder erstarrte Harz wurde, auf's Neue erwärmt, erst bei 100° weich und bei 130° dickflüssig. Das geschmolzene Harz bleibt nach dem Erkalten durchsichtig und ist bedeutend fester. Die Dichte des geschmolzenen Harzes beträgt 1,121. Wie sich aus der Zusammen setzung des Harzes vermuthen läfst, giebt dasselbe bei der Destillation fast eben so viel Bernsteinsäure als der Bernstein selbst. Das Bernsteinbitumen hingegen giebt, wie ich mich durch unzweifelhafte Versuche überzeugt habe, bei der Destillation keine Bernsteinsäure, auch nicht wenn es mit Schwefelsäure geröstet wird.

Nach diesen Thatsachen mufs man sich versucht fühlen, das in Aether lösliche Harz für das restituirte ursprüngliche Pflanzenharz zu halten, aus welchem erst der Bernstein entstanden ist, und es erscheint nicht unwahrscheinlich, dafs die Veränderung, welche dieses Harz erlitt, eigentlich nur darin bestand, dafs ein Theil desselben in Bernsteinbitumen umgewandelt wurde.

Mit dem Bernstein gleich zusammengesetzt ist das Alphaharz des Copaivabalsams nach der Analyse von H. Rose und Hefs, und das Harz der Milch des Kuhbaums nach der Analyse von Marchand [1]), wenn man die Analysen nach dem neuen Atomgewichte des Kohlenstoffs berechnet.

Beachtenswerth ist es ebenfalls, dafs auch der Kampher procentisch mit diesen Körpern und dem Kolophon, nach Deville's Untersuchung, eine ganz gleiche Zusammensetzung hat.

1) Journal für pract. Chemie, Bd. XXI S. 49. In der Angabe des Wasserstoffgehalts befindet sich indefs ein Druck- oder Schreibfehler, der eine Ungewifsheit über denselben veranlafst. Hr. Marchand giebt nämlich an, aus 0,365 Harz 0,2555 Wasser erhalten zu haben; diefs giebt für 100 Th. Harz 70,0 H_2O, und diesen entsprechen 7,78 Wasserstoff, während 10,82 Wasserstoff sich angegeben finden. Wahrscheinlich ist Zahl 0,2555 mit einem Druckfehler behaftet.

Vergleicht man die Zusammensetzung des Retinits mit der des Bernsteins, so sieht man dafs

$$C_{11}H_{18}O = C_{10}H_{16}O + C_2H_2,$$

oder dafs der Retinit sich vom Bernstein nur durch ein Atom C_2H_2, welches er mehr enthält als dieser, unterscheidet. Sonderbar ist es, dafs sich die wasserfreie Bernsteinsäure und die wasserfreie Ameisensäure ebenfalls nur durch 1 At. C_2H_2 von einander unterscheiden, welches aber der Ameisensäure fehlt; denn es ist:

$$C_4H_4O_3 = C_2H_2O_3 + C_2H_2.$$

Die Formel für den Bernstein kann man auf zweierlei Arten zerlegen, entweder indem man auf die näheren Bestandtheile desselben, namentlich auf die Bernsteinsäure, keine Rücksicht nimmt, oder indem man den Bernstein als eine Verbindung dieser Säure, welche man, nach den Untersuchungen Fehling's, für eine dreibasische Säure halten mufs, betrachtet. Man hat nach diesen beiden Gesichtspunkten entweder

$$C_{10}H_{16}O = 2C_5H_8 + O$$

oder:

$$6C_{10}H_{16}O = 10C_5H_8 + 2CH_4 + H_2O + C_8H_6O_5.$$

In beiden Fällen läfst sich der Bernstein auf das Radical C_5H_8 zurückführen, und man kann hieraus, wenn auch bis jetzt die wahre Constitution desselben noch unbekannt ist, wenigstens auf die Gruppe von Harzen schliefsen, unter welche er gehört, nämlich unter die der Kamphene. Der Retinit gehört aber, trotz seiner grofsen Aehnlichkeit mit dem Bernstein, nicht in dieselbe Gruppe.

Um zu sehen, in welcher Beziehung der Bernstein und der Retinit zu anderen, noch an lebenden Pflanzen vorkommenden Harzen stehen, habe ich noch mehrere derselben untersucht, und zwar in dem Zustande, in welchem sie von der Pflanze selbst abgeschieden werden. Ich erlaube mir, die Resultate dieser Analysen, so unvollständig sie auch sind, hier mitzuthei-

len, da sie dennoch einiges zur Kenntnifs der Verhältnisse dieser Körper beitragen dürften.

Mastix.

Dieses Harz wurde genommen wie es im Handel vorkommt, nur wurden mit Vorsicht die reinsten und klarsten Körner ausgesucht. Die Dichte derselben betrug bei 18° C. 1,070. Der Mastix wird bei 80° weich, bei 105° bis 120° fängt die Flüssigkeit an zu schäumen und Zersetzung tritt ein. Bei der Destillation giebt der Mastix, neben Theer, viel Essigsäure.

Die Analyse gab:

Kohlensäure	289,354
Wasser	93,760.

			Berechnet.
Kohlenstoff	78,915	10 At.	78,953
Wasserstoff	10,418	16 -	10,511
Sauerstoff	10,667	1 -	10,528.

Die Formel für den Mastix ist demnach:

$$C_{10}H_{16}O,$$

er ist also mit dem Bernstein gleich zusammengesetzt.

Elemi.

Das mir zur Untersuchung dienende Elemiharz rührte aus einer alten Materialwaaren-Sammlung her; es war in seinen reinsten Stücken gelblichweifs, matt, von eigenthümlichem terpenthinartigen Geruch, spröde, seine Dichte betrug bei 20° 1,055. Bei 80° wurde es weich bei 100° dickflüssig und bei 120 bildet es ein dünnflüssiges, gelbliches Oel. Bei noch stärkerem Erhitzen verbreitete sich ein angenehmer kampherähnlicher Geruch und die Flüssigkeit fing an sich zu bräunen. Das Harz brennt mit rufsender, etwas sprühender Flamme. Unter den Destillationsproducten findet sich Essigsäure.

Bei der Verbrennung gab dieses Harz:

Kohlensäure	288,627
Wasser	96,386

dieses giebt:

Kohlenstoff	78,717	10 At.
Wasserstoff	10,710	16 -
Sauerstoff	10,573	1 -

Das natürliche Elemiharz ist also auch mit dem Bernstein und Mastix gleich zusammengesetzt. Hiemit ist auch die Zusammensetzung des Elemiöls, nach der Untersuchung von Stenhouse in Uebereinstimmung, welcher für dasselbe die Formel $C_5 H_8$ fand.

Föhrenharz.

Das Föhrenharz, welches zur Analyse verwendet wurde, bildete weifse, zwischen den Fingern zerreibliche, dabei klebrig werdende, glanzlose, eigenthümlich riechende, unregelmäfsig geformte Stückchen. Zwei, ebenfalls von verschiedenen Orten genommene Proben gaben:

	1.	2.
Kohlensäure	280,779	281,544
Wasser	85,481	84,004

	1.	2.
Kohlenstoff	76,577	76,785
Wasserstoff	9,498	9,333
Sauerstoff	13,925	13,882.

Fichtenharz.

Das Fichtenharz wurde von den Stämmen abgekratzt, und nur die klaren, durchsichtigen Tropfen genommen; da es aber dabei unvermeidlich war, dafs Stückchen Holz u. dergl. dasselbe verunreinigten, so wurde es in Aether gelöst, filtrirt, und dieser durch gelinde, aber längere Zeit dauernde Erwärmung entfernt. Es bildet eine schmierige, gelbe, durchscheinende Masse von dem bekannten terpenthinartigen Geruche. Zwei Analysen gaben:

	1.	2.
Kohlensäure	284,568	283,497
Wasser	87,347	86,968

	1.	2.
Kohlenstoff	77,610	77,319
Wasserstoff	9,705	9,671
Sauerstoff	12,685	13,010.

Vergleicht man diese Analysen der beiden Harze, so sieht man, dafs sie gleich zusammengesetzt sind, und die wahrscheinlichste empirische Formel für dieselben dürfte seyn:

$$C_8 H_{12} O.$$

Diese Formel giebt allerdings etwas mehr Kohlenstoff, und daher etwas weniger Sauerstoff, nämlich:

$$C_8 = 77{,}42$$
$$H_{12} = 9{,}67$$
$$O = 12{,}91.$$

Da aber diese beiden Harze Sauerstoff absorbiren, und da sie etwas Stickstoff enthalten, so erklärt sich diese geringe Abweichung hieraus hinreichend. Diese beiden Harze hängen auf eine einfache Weise mit der Pinin- und Silvinsäure zusammen, denn man kann dieselben durch die Formel $8 C_2 H_3 + O_2$, und die beiden eben genannten Säuren durch $10 C_2 H_3 + O_2$ darstellen.

Damaraharz.

Das Damaraharz war blafsgelb, fast wasserhell, hatte einen starken Fettglanz, der fast in Glasglanz überging, muschligen Bruch, und bei 20° C. eine Dichte von 1,056.

Bei 75° wird es weich, bei 100° ist es dickflüssig und trübe, bei 150° dünnflüssig und klar. Beim stärkeren Erhitzen verbreitet es einen terpenthinartigen Geruch, und verbrennt mit rufsender, ruhiger Flamme. In dem wäfsrigen Destillationsproducte war Essigsäure. Die Analysen gaben:

	1.	2.
Kohlensäure	300,5220	300,564
Wasser	99,4784	101,736

	1.	2.		Berechnet.
Kohlenstoff	81,948	81,970	16 At.	=82,06
Wasserstoff	11,053	11,304	26 -	=11,09
Sauerstoff	6,999	6,726	1 -	= 6,84.

Die zweite Analyse wurde mit chromsaurem Bleioxyd, vor welchem sich, wie oben angegeben wurde, eine 12 Zoll lange Schicht Kupferoxyd befand, das während der ganzen Operation glühend wurde, ausgeführt. Die Kohlenstoffbestimmung läfst auf diese Weise, selbst bei sehr schwer verbrennbaren Substanzen, nichts zu wünschen übrig. Der etwas gröfsere Wasserstoffgehalt rührt daher, dafs ich das chromsaure Bleioxyd nach der Mischung mit der Substanz nicht nochmals mit der Luftpumpe getrocknet hatte, was absichtlich geschah, um die Gröfse des daraus entstehenden Fehlers zu sehen. Das Kupferoxyd war unmittelbar vor der Verbrennung ganz heifs eingefüllt.

Die Zusammensetzung des Damaraharzes ist demnach durch die Formel:

$$C_{16}H_{26}O$$

ausdrückbar. Es gehört also nicht unter die Gruppe der Harze, welche sich auf das Radical C_5H_8 zurückführen lassen. Wenn es erlaubt ist, dieses Harz auf folgende Art zu betrachten, nämlich als $8(C_2H_3)+H_2O$, so würde es sich auf das Radical C_2H_3 zurückführen lassen. Ich werde bei anderer Gelegenheit auf dieses interessante Harz zurückkommen, und dann die Gründe für diese Ansicht anführen.

Benzoëharz

Das von mir untersuchte Benzoëharz war weifs, hatte einen sehr angenehmen Geruch, muschligen Bruch, Fettglanz und bei 17° C. eine Dichte von 1,230. Es wird

weich bei 60°, schmilzt bei 95° und brennt mit rufsender Flamme.

Beim Auflösen im Aether blieb kein Rückstand. Die Analyse gab:

		1.	2.		
Kohlensäure		265,011	264,761		
Wasser		61,9529	60,506.		
Kohlenstoff	72,276	72,208	19 At.	=	72,617
Wasserstoff	6,884	6,723	22 -	=	6,996
Sauerstoff	20,840	21,069	4 -	=	20,385

Die Zusammensetzung für dieses Harz kann also durch die Formel

$$C_{19} H_{22} O_4$$

ausgedrückt werden. Johnston giebt für das Benzoëharz die Formel $C_{40} H_{44} O_9$ [1]), welche, nach dem alten Atomgewichte des Kohlenstoffs berechnet, 72,25 Kohlenstoff, 6,46 Wasserstoff und 21,26 Sauerstoff giebt, was so nahe mit den von mir gefundenen Zahlen zusammenstimmt, dafs kein Zweifel über die gleiche Zusammensetzung des natürlichen Benzoëharzes stattfinden kann. Legt man die von mir aufgestellte Formel zu Grunde, so läfst sich, mit Zuziehung der schönen Untersuchung von Mulder und van der Vliet, folgende Ansicht über die Zusammensetzung des Benzoëharzes fassen. Nach dieser enthält nämlich das von Säure befreite Benzoëharz drei Harze von folgender Zusammensetzung:

Alphaharz	$C_{70} H_{84} O_{14}$
Betaharz	$C_{40} H_{42} O_9$
Gammaharz	$C_{30} H_{42} O_5$.

Nimmt man an, dafs auch die Atomgewichte dieser Harze durch diese Formeln dargestellt werden, und rechnet man hiezu noch 1 At. Benzoësäure und 1 At. Wasser, so erhält man einen Körper, der durch die Formel

1) Journal für pract. Chemie, Bd. XXVI S. 145.

$$C_{154}H_{180}O_{32}$$

dargestellt wird; nimmt man die oben für das Benzoëharz aufgestellte Formel achtfach, so erhält man den Ausdruck:

$$C_{152}H_{176}O_{32},$$

zu dem man nur $2CH_2$ hinzufügen darf, um den vorigen Ausdruck zu erhalten.

Demnach würden 8 At. Benzoëharz aus den drei Harzen von Mulder und van der Vliet, dann aus 1 At. Benzoësäurehydrat und aus $2CH_2$ bestehen.

Würde man für das Benzoëharz die Formel

$$C_{77}H_{90}O_{16}$$

aufstellen, so würde man nicht nothwendig haben diesen Kohlenwasserstoff in demselben anzunehmen; aber diese Formel giebt 72,71 Kohlenstoff und 7,08 Wasserstoff, was gegen obige Analyse etwas zu grofs erscheint.

Vergleicht man nun die Zusammensetzung der verschiedenen hier angeführten, jetzt noch an lebenden Pflanzen vorkommenden Harze mit der des Bernsteins und des Retinits, so mufs man mit Bestimmtheit schliesfen, dafs diese Körper ebenfalls Harze sind, und dafs die Veränderungen, welche sie erlitten haben, sich weit mehr auf ihre näheren Bestandtheile, das ist auf die Art und Weise wie die Atome ihrer Elemente sich unter einander verbunden haben, als auf die quantitativen Verhältnisse derselben erstreckten. Diefs wird man am besten aus folgender Uebersicht der hier mitgetheilten Analysen ersehen.

	C.	H.	O.
Retinit	12	18	1
Bernstein	10	16	1
Mastix	10	16	1
Elemi	10	16	1
Fichtenharz	8	12	1
Föhrenharz	8	12	1

	C.	H.	O.
Damaraharz	16	26	1
Benzoëharz	19	22	4

Indeſs wird die Chemie allein diesen Gegenstand nicht vollkommen in's Reine bringen können, da botanische Untersuchungen zeigen müssen, welcher Pflanzenspecies eins oder das andere der bisher aufgefundenen fossilen Harze angehöre, wo sich dann erst aus der directen Vergleichung beider über die Veränderungen, welche sie erfahren haben, etwas Bestimmtes wird angeben lassen.

Nebst den in den Braunkohlen eingelagerten Harzen giebt es aber noch eine andere Art harziger Substanzen, welche gleichförmig in der Masse derselben vertheilt sind, und daher nur durch geeignete Lösungsmittel aus derselben ausgezogen werden können. Diese harzigen Körper sind noch wenig untersucht, man kann nur sagen, daſs sie, als Ganzes betrachtet, an Sauerstoff ärmer und an Kohlenstoff reicher sind, als die gewöhnlichen Harze, sich aber in andere zerlegen lassen, von denen einige den gewöhnlichen Harzen sehr nahe kommen. Das aus der Harter Kohle ausgezogene hat die Zusammensetzung:

$$C_{42}H_{62}O_4,$$

und kann in zwei andere Harze, nämlich das

Alphaharz $C_{42}H_{88}O_5$

und das Betaharz $C_{32}H_{42}O_5$

zerlegt werden. Diese Harze sind wahrscheinlich bei der Umwandlung der Pflanzen in Braunkohle u. dergl. aus den Flüssigkeiten entstanden, welche sich noch in den Gefäſsen derselben befanden, und die Umwandlung, welche sie erlitten haben, ist weit gröſser, als die, welche die bereits abgeschiedenen Harze erfuhren.

Endlich giebt es noch eine dritte Art von Substanzen in der Braunkohle und im Torfe, welche sämmtlich krystallinisch sind, und welche aus der am weitesten vorgeschrittenen Veränderung der Pflanzenbestandtheile hervorgegangen sind. Einige derselben sind Verbindungen

der drei Elementarstoffe des Pflanzenkörpers, nämlich des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und Sauerstoffs; in den anderen fehlt letzterer.

Zu den ersteren gehören der

Hartin, welcher gleich $C_{20}H_{34}O_2$,

dann die aus dem Rednitzer Holze abgeschiedene krystallinische Substanz,

welche gleich $C_{23}H_{38}O_2$

ist, und mit der höchst wahrscheinlich das Xyloretin von Holtegaard zusammenfällt.

Die Anzahl der letzteren, nämlich der aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehenden Körper, ist gröfser als die der vorigen, und die hier zur Sprache gebrachten sind folgende:

Nach der Formel CH_4 zusammengesetzt, ist die von Macaire-Prinsep untersuchte Substanz aus dem Torflager von Utznach, welche bei 44° C. schmilzt, und Scheererit heifst.

Der Formel C_4H_6 entspricht der Fichtelit aus dem Torflager von Redwitz, dessen Schmelzpunkt bei 46° liegt, und die flüssige Modification desselben aus demselben Lager.

Der Formel C_2H_2 entspricht die von Trommsdorff untersuchte in dem Lager von Redwitz vorkommende Substanz, welche bei 107,5 schmilzt, so wie die von Utznach, welche Kraus untersucht hat, und deren Schmelzpunkt bei 114° liegt. Beide können als identisch betrachtet und unter den Namen Könlit zusammengefafst werden. Der Könlit giebt bei der Destillation, unter Zurücklassung von Kohle, Fichtelit.

Unter die Formel C_6H_{10} endlich pafst der Hartit von den Stämmen aus dem Braunkohlenlager von Oberhart, dessen Schmelzpunkt bei 74° liegt, und das Tekoretin von den Fichtenstämmen aus den Sümpfen von Holtegaard, das bei 45° schmilzt, und, wenigstens für jetzt, noch von ersterem getrennt werden mufs.

Es konnte nicht der Zweck der vorliegenden Arbeit

seyn, alle bisher aufgefundenen fossilen harzartigen Substanzen unter einander zu vergleichen und eine systematische Anordnung derselben zu versuchen, da sie in diesem einen zu grofsen Umfang erhalten hätte, und doch immer noch sehr lückenhaft geblieben wäre, indem das vorhandene Material noch keineswegs zu einem solchen Versuche ausreicht. Nicht unbedeutende Materialien, die ich zu diesem Behufe gesammelt habe, werden mir aber gestatten diesen Gegenstand zu einer anderen Zeit wieder aufzunehmen.

IV. *Ueber die Verbindungen des Phosphors mit dem Schwefel; von J. Berzelius.*

(Aus den *Kongl. Vetensk. Acad. Handl. f.* 1842.)

Obwohl Schwefel und Phosphor zu den Grundstoffen gehören, welche oftmals Gegenstand chemischer Untersuchungen waren, so sind doch deren gegenseitige Verbindungen bisher so wenig erforscht, dafs man nicht einmal mit Sicherheit weifs, ob sie als wirkliche chemische Verbindungen, oder nur als blofse Zusammenschmelzungen angesehen werden müssen. Mitscherlich hat dargethan, dafs Phosphor, zusammengeschmolzen in gelinder Wärme mit einer gewissen geringen Menge von Schwefel, bei langsamer Erkaltung eine flüssige Verbindung giebt, aus welcher reiner Phosphor sich in Krystallen absetzt. Längst ist auch bekannt gewesen, dafs wenn man, umgekehrt, Schwefel mit einer kleinen Menge Phosphor zusammenschmilzt, eine flüssige Verbindung entsteht, aus welcher gelbe Krystalle anschiefsen, die dem Schwefel gleichen, und für Schwefel gehalten wurden, bis vor etwa einem Jahr Dupré zeigte [1]), dafs sie

1) *Ann. de chim. et de phys. LXXIII p.* 435.

Phosphor enthalten, nach seiner Analyse, ein Aequivalent Phosphor auf 6 Atomen Schwefel. Den flüssigen Theil, aus welchem diese Krystalle angeschossen waren, fand er bestehend aus einem Aequivalent Phosphor und einem Atom Schwefel, auch beschrieb er verschiedene von deren äufseren Eigenschaften.

Die älteren Chemiker, welche uns Untersuchungen über die Verbindung des Schwefels mit dem Phosphor hinterliefsen, haben bemerkt, dafs dabei zuweilen eine Explosion entsteht, von solcher Gewalt, dafs das Gefäfs zersprengt und die brennende Verbindung umhergeschleudert wird, zu grofser Gefahr des Experimentators. Die Ursache dieser Explosion liegt vermuthlich in einer augenblicklichen Zersetzung von Wasser.

Die Ausmittlung dieses Verhaltens hat mir lange von Wichtigkeit geschienen, und da ich bei Herausgabe einer neuen deutschen Auflage meines Lehrbuchs wünschte etwas über die Sulfosäuren (*svaflor*) des Phosphors und deren Verhalten zu den Schwefelbasen sagen zu können, so beschlofs ich die Verbindungen des Phosphors mit dem Schwefel einer näheren Untersuchung zu unterwerfen.

Ehe ich meine Versuche darlege, will ich einige damit im nächsten Zusammenhang stehende Verhältnisse des Phosphors in Erinnerung bringen.

Der Phosphor zeigt wie der Schwefel, die Kohle, der Kiesel und mehre andere Stoffe verschiedene allotropische Modificationen [1]). Diese sind: 1) die gewöhnliche Form des Phosphors, als durchscheinender, fast farbloser, in der Kälte krystallinischer Körper, 2) der milchweifse Zustand, in welchem er weich, undurchsich-

1) Dieser in der Wissenschaft noch nicht allgemein gebräuchliche Ausdruck bezeichnet den chemisch verschiedenen Zustand, in den ein und derselbe Grundstoff gerathen kann. So sind z. B. Diamant, Graphit, Holzkohle allotropische Zustände der Kohle. S. übrigens den *Jahresbericht über die Fortschritte der Physik und Chemie*, **1840**, Th. II S. 14.

tig und weiſs ist, eine höhere Temperatur zum Schmelzen erfordert, und dabei in den gewöhnlichen Zustand übergeht, und 3) der rothe Zustand, in den er durch längere Einwirkung von directem Sonnenlicht, so wie auch im luftleeren Raum des Barometers übergeht. In diesem Zustand raucht er nicht an der Luft, wie in beiden vorhergehenden, und gebraucht zu seiner Verflüchtigung eine weit höhere Temperatur, geht aber dabei in seinen gewöhnlichen Zustand zurück.

Von diesen allotropischen Zuständen scheint der erste und letzte sich in den Verbindungen des Phosphors mit andern Körpern behaupten zu können. Wir haben zwei Oxyde des Phosphors, ein gelbes oder orangenfarbenes und ein dunkelrothes; das erste bildet sich in gewöhnlicher Temperatur der Luft, das andere bei Verbrennung des Phosphors in der Luft oder im Sauerstoffgas. Wir haben zwei deutlich unterschiedene Phosphorsäuren, Pyrophosphorsäure und gewöhnliche Phosphorsäure, von denen die erstere sich in höherer Temperatur, und die letztere durch Oxydation auf nassem Wege bildet. Die dritte Säure, Graham's *Metaphosphorsäure*, ist keine besondere isomere Modification der Phosphorsäure, sondern, gleich mehren Modificationen der Weinsäure [1]), eine Verbindung von einem pyrophosphorsauren Salz oder wasserhaltiger Pyrophosphorsäure mit wasserfreier Phosphorsäure, welche als Copula der Verbindung folgt. Es giebt keine Phosphorsäure, die ein Atom Basis sättigt; dieſs erhellt am besten daraus, daſs die zerlegten, sogenannten Metaphosphate, welche, gleich den entsprechenden weinsauren Salzen, im concentrirten Zustand terpenthinartig klebrig sind, sich, analog den entsprechenden weinsauren Salzen, als bestehend erwiesen haben aus 1 At. wasserfreier Phosphorsäure, verbunden bald mit 1, bald mit 2 Atomen, bald sogar mit noch anderen Mengen von Pyrophosphat. Ich halte mich also vollkommen berechtigt zu der Annahme, daſs die

1) Jahresbericht u. s. w., 1839, S. 371.

sogenannte Metaphosphorsäure ein genaues Seitenstück ist zu den Verbindungen, die Frémy *Tartralsäure* und *Tartrelsäure* genannt hat.

Daneben haben wir zwei Phosphorwasserstoffgase, eins, das sich von selbst an der Luft entzündet, und eins, welches es nicht thut; und, nach H. Rose's vortrefflichen Untersuchungen, kann das eine, ohne die geringste Aenderung seiner Zusammensetzung, in das andere verwandelt werden.

Derselbe ausgezeichnete Chemiker hat uns auch mit zwei Phosphorstickstoffen bekannt gemacht; der eine, gebildet unter sorgfältigem Ausschlufs der Wärme, ist farblos, der andere, gebildet unter Mitwirkung der Wärme, ist braun, und beim Glühen fast schwarzbraun, nimmt zwar beim Erkalten eine hellere, fast weise Farbe an, wird aber bei abermaliger Erhitzung immer wieder dunkel.

Dasselbe geschieht, wie wir in dem Folgenden finden werden, mit den Schwefelverbindungen des Phosphors, von denen ich zuerst diejenigen anführen werde, die bei keinem gröfseren Wärmegrad als höchstens 100° C. entstehen.

1) *Phosphorsulfür.* Wägt man trocknen und reinen Phosphor in einem Gefäfse, welches Wasser enthält, das mit diesem zuvor gewogen ist, setzt alsdann zu 4 Atomgewichten oder 2 Aequivalenten Phosphor ein Atom reinen Schwefels in kleinen Stücken hinzu [1]), und erhitzt diefs Gefäfs bis etwa 60° C., entweder in einem Wasserbade oder einer Ofennische, so schmilzt der Phosphor und löst sodann den Schwefel sehr rasch auf.

Ich habe auch den Phosphor in eine trockne Proberöhre eingewägt, den abgewägten Schwefel zugesetzt, die Röhre luftdicht verkorkt und eine halbe Stunde lang auf 60° C. erhitzt; sie vereinigten sich dann ganz ruhig. Die durch den Luftgehalt der Röhre etwa bewirkte Aende-

1) Zu allen diesen Versuchen wurde gediegener, krystallisirter, vollkommen durchscheinender Schwefel angewandt.

rung in der abgewägten relativen Menge ist zu unbedeutend, um hiebei einen beachtenswerthen Einfluſs auszuüben.

In beiden Fällen bekommt man eine farblose flüssige Verbindung, welche sich wasserklar erhalten läſst und das Licht stark bricht. Sie gesteht nicht bei 0°, aber einige Grade darunter nimmt sie eine feste Gestalt an, und bildet ein Haufwerk von weiſsen, halbdurchsichtigen, mikroskopischen Krystallen, die wieder schmelzen, sobald sie bis 0° oder darüber erwärmt werden. Diese Verbindung läſst sich in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas unverändert überdestilliren. Ihr Gas ist farblos, das Destillat wasserklar und haftet nicht am Glase, sondern flieſst in abgerundeten Tropfen, wie Oel in Wasser [1]).

Sie raucht an der Luft und oxydirt sich zu phosphoriger Säure, wie gewöhnlicher Phosphor, während die Schwefelmenge in der Flüssigkeit unaufhörlich zunimmt. Diese fängt leicht Feuer, wenn man sie von einem porösen Körper einsaugen läſst, und dem Zutritt der Luft aussetzt, erhitzt sie sich bis zum schnellen Anzünden. In Wasser kann sie bei gewöhnlicher Temperatur der Luft aufbewahrt werden, besonders wenn das Wasser durch Auskochen luftfrei gemacht worden, die Flasche voll und wohl verkorkt ist. In lufthaltigem Wasser oxydirt sich der Phosphor allmälig auf Kosten der Luft, in dem Maaſse als der Sauerstoff ersetzt wird, wobei die Menge des Schwefels im Rückstande zunimmt; allein diese Veränderung geht so langsam, daſs man sie in einem Gefäſse mehre Wochen lang unter Wasser halten kann, ohne daſs sie merklich verändert wird. Kocht man sie dagegen mit Wasser, so entwickelt sich mit

1) Dieselbe Verbindung erhält man, wenn Phosphor mit einer Lösung von Kali- oder Natron-Hepar in Alkohol digerirt wird; diese Bereitungsweise derselben ist von Böttger angegeben.

mit den Wasserdämpfen Schwefelwasserstoff; doch geht auch diese Zersetzung sehr langsam vor sich.

Mit ätzendem Kali verändert sie sich in der Kälte wenig; es giebt sich ein schwacher Geruch nach Phosphorwasserstoff zu erkennen, und die Flüssigkeit bleibt scheinbar unverändert. Kocht man sie, so löst sich allmälig das Phosphorsulfür auf. War das Alkali im Ueberschuſs, so bleibt zuletzt Phosphor zurück und die Flüssigkeit enthält phosphorsaures Kali, wasserstoffschwefliges Schwefelkalium und ein Multisulfuretum von Kali. Ist wieder das Kali in Ueberschuſs, so entsteht, nachdem aller Schwefel ausgezogen ist, unterphosphorigsaures Kali in der Lösung, und selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas wird entwickelt. Auf diese Weise erhält man keine Verbindung von Schwefelphosphor (PS^5) mit Schwefelkalium. Digerirt mit einer wäſsrigen Auflösung von Schwefelkalium im Minimo, KS, verwandelt sich dieses in ein Multisulfuretum, und Phosphor bleibt ungelöst.

Wenn man beim Zusammenschmelzen von Phosphor und Schwefel etwas, auch nur ganz wenig, mehr als zwei Aequivalente von ersterem auf ein Atom des letzteren nimmt, oder wenn man in dieser Verbindung bei 50° C. etwas Phosphor auflöst und sie alsdann auf +10° C. erkalten läſst, so schieſst daraus der aufgelöste Phosphor in Krystallen an, zum Beweise, daſs diese nur ein Gemenge von geschmolzenem Phosphor und Phosphorschwefel war.

2) *Unterschwefelphosphor* (*Underfosforsvaflighet*). Schmilzt man zwei Atomgewichte oder ein Aequivalentgewicht Phosphor auf eben angeführte Weise mit 1 Atomgewicht Schwefel zusammen, so vereinigen sich beide ebenfalls zu einem flüssigen Körper, welcher nach dem Erkalten flüssig bleibt. Er ist nach dem Zusammenschmelzen gewöhnlich etwas trübe; geschieht dieses aber ohne Wasser in einer Proberöhre, welche fortdauernd luftdicht verkorkt erhalten wird, so klärt er sich und zeigt

sich dann blafsgelb und vollkommen klar, mit dem Schimmer, welcher stark lichtbrechende Flüssigkeiten, eingeschlossen in Röhren von der Dicke eines halben Zolls, begleitet. Er hat einen höchst ekelhaften Geruch, zugleich nach phosphoriger Säure, welcher in Rauchform von seiner Oberfläche aufsteigt, sobald er mit der Luft in Berührung kommt, und von Chlorschwefel, welcher später der eigentliche Geruch zu seyn scheint. Er klebt an allem Trocknen, das er antrifft, und hängt hartnäkkig an den Fingern, welche von dem Geruch und von der Eigenschaft des Rauchens und des Leuchtens im Dunklen nicht anders befreit werden können als entweder durch Einreiben mit Oel und nachheriges Abwaschen mit Seife oder durch Abwarten mehrer Stunden, während welcher er sich oxydirt. Seife und Wasser allein nehmen ihn nicht fort. Der Körper bleibt flüssig in einer Temperatur, in welcher das Phosphorsulfuret gesteht; allein in einem Gemenge von Kochsalz und Schnee schiefst er zu einem Haufwerk feiner, weifser, mikroskopischer Krystalle an. In einer sauerstofffreien Atmosphäre kommt er bei einer niedrigeren Temperatur in's Sieden als Schwefel, hat aber einen höheren Siedpunkt als Phosphor. Sein Gas ist vollkommen farblos und das Destillat ist klar, blafsgelb und durchsichtig.

Er entzündet sich leicht an der Luft. Ein Versuch, ihn mit trocknem Papier von einer Flasche oder einer Röhre abzureiben, endet gewöhnlich damit, dafs er sich entzündet. Auch wenn er von einem porösen Körper eingesogen wird, fängt er an sich zu erhitzen und entzündet sich früher oder später. Auf einem trocknen Uhrglase liegend entzündet er sich dagegen nicht an der Luft, obwohl er sich unaufhörlich oxydirt. Ich habe sein Verhalten in trockner und in vollständig feuchter Luft sorgfältig studirt; es ist sehr verschieden.

Ein Paar Grammen desselben wurden, in einem Uhrglase, auf eine Glasscheibe gebracht, daneben ein Uhr-

glas mit reinem Wasser gestellt und über beide eine Glasglocke gestülpt, unter deren Rand an einer Stelle ein Keil gesteckt wurde, um einen Luftwechsel unter der Glocke herzustellen. Die Glocke füllte sich in Kurzem mit einem weißen Rauch, welcher sich allmälig niederschlug sowohl auf die Innenseite der Glocke als auf die Glasscheibe. Dieser Rauch wurde schwächer, so wie der Sauerstoffgehalt in der Glocke, vermöge des weniger leichten Luftwechsels, abnahm, fuhr aber doch fort. Nach einigen Tagen wurde die Glocke abgenommen, und der Thau auf deren Innenseite abgespült. Er war scharf sauer und gab mit Chlorbarium einen starken Niederschlag von schwefelsaurem Baryt; nach Absonderung desselben, gab ätzendes Ammoniak einen eben so reichlichen von basisch phosphorsaurem Baryt. Das Wasser im Uhrglase war auch sehr sauer, und um den Unterschwefelphosphor hatte sich ein Ring von einer scharfen sauren Flüssigkeit gesammelt; beide enthielten Schwefelsäure und Phosphorsäure. Da keine dieser Säuren in gewöhnlicher Temperatur der Luft flüchtig ist, so zeigt dieſs, daſs der Unterschwefelphosphor sich nicht hauptsächlich oxydirte, so lange er flüssig war, sondern erst als er in Gasform mit der feuchten Luft zusammentraf; indem seine Bestandtheile zu wasserhaltigen Säuren oxydirt wurden, bildeten sie den dicken Rauch, der sich auf die benachbarten Körper niederschlug.

Ganz anders verhält er sich in trockner Luft. Ich bereitete Unterschwefelphosphor in einer Proberöhre, und nach dem Erkalten öffnete ich den Pfropfen und setzte denselben so lose wieder auf, daſs ein langsamer Luftwechsel stattfinden konnte. So blieb er drei Wochen stehen. Während der Zeit bildete sich unter dem Pfropfen eine Lage von phosphoriger Säure in fester Form, welche mit einem Theil des Sauerstoffs der eingedrungenen Luft auch all deren Feuchtigkeit aufnahm. Allmälig bekleidete sich der leere Theil der Röhre mit ei-

nem braunen Ueberzug, der sich auch auf der Oberfläche der Flüssigkeit bildete, und darin zu Boden sank, als man die Röhre gelinde umschwenkte. Diefs geschah während der Zeit mehrmals, um die unveränderte Flüssigkeit in voller Berührung mit der Luft der Röhre zu halten. Nach Verlauf der angeführten Zeit war nur noch sehr wenig Unterschwefelphosphor unverändert zurück, und auf dessen Boden befand sich eine Portion von der braunen halbflüssigen Masse, nebst einigen gelben Krystallen, auf die ich weiterhin zurückkommen werde.

Als der Pfropfen abgezogen wurde, entzündete sich die weifse Masse darunter, erlöschte aber, als die Röhre sogleich mit Wasser gefüllt wurde. Die braune Masse, welche die Innenseite der Röhre überzog, zeigte, nach Zutritt des Wassers, hie und da gelbe Flecke, und ward, bald davon getränkt, ganz und gar gelb. Das Wasser hatte sich in eine gelbe Milch verwandelt, welche mittelst einer Pipette vorsichtig aufgesogen wurde, so, dafs kein Unterschwefelphosphor mitfolgen konnte. Dann wurde neues Wasser aufgegossen, und dasselbe nach einer halben Stunde mit gleicher Vorsicht abgezogen.

Aus der gelben Milch setzte sich ein schön gelbes Pulver ab, ohne dafs die Flüssigkeit sich klärte. Sie wurde deshalb in eine Temperatur von etwa 60° gestellt, wo sie wasserklar ward und ein schön gelbes Pulver mit einem Stich in's Orange absetzte. Die Flüssigkeit enthielt Schwefelsäure und Phosphorsäure, und das gelbe Pulver ergab sich als Phosphoroxyd von gleicher Modification wie die, welche man erhält, wenn man, nach Leverrier's Methode, Phosphorchlorid dem Zutritt der Luft aussetzt. Der braune zähe Stoff, welcher die Innenseite der Röhre bekleidete, war folglich ein Gemenge von schwefelsaurem und phosphorsaurem Phosphoroxyd, welches vom Wasser in Phosphoroxydhydrat und wasserhaltige Säuren zerlegt wurde. Eine Portion des wohl gewaschenen und getrockneten Oxyds wurde in Königs-

wasser gelöst und die Lösung mit Chlorbarium vermengt; es gab aber darauf keinen Niederschlag, zum Beweis, dafs es keine Schwefelverbindung enthielt.

Ich bin überzeugt, dafs der Unterschwefelphosphor die mindest kostspielige und leichteste Methode zur Bereitung des Phosphoroxyds abgiebt, wenn man denselben in eine mit trockner Luft gefüllte Flasche schüttet, diese mit einem Kork verschliefst, durch welchen eine Chlorcalciumröhre geht, und sie sodann einige Zeit stehen läfst. Die einzige Vorsicht, die man sodann zu beachten hat, ist die, bei der Behandlung der oxydirten Masse mit Wasser darauf zu sehen, dafs dem Phosphoroxyd kein flüssiger Unterschwefelphosphor eingemengt wird, weil dieses sonst raucht und sich mitunter beim Trocknen entzündet.

(Um zu untersuchen, wie weit zu dieser Bildung des phosphorsauren Phosphoroxyds nothwendig ein anderer elektronegativer Körper, z. B. Chlor oder Schwefel, erforderlich sey, füllte ich eine Flasche mit trocknem Kohlensäuregas, warf ein trocknes, von der weifsen Kruste gereinigtes Stück Phosphor hinein und setzte dann den Pfropfen wieder luftdicht auf. Als nach einigen Stunden die geringe Menge Sauerstoff, die bei dieser Gelegenheit hineingekommen seyn konnte, verzehrt war, schmolz ich den Phosphor in gelinder Wärme und liefs ihn auf der Innenseite der Flasche herumfliefsen, bis er dort in Form eines Ueberzugs erstarrte, welcher indefs nicht eben oder so erhalten werden konnte, dafs die Flasche überall damit bekleidet war. Nach dem Erkalten wurde der Pfropfen abgezogen und solchergestalt wieder aufgesetzt, dafs an einer Seite zwischen ihn und den Flaschenhals ein schmaler Papierstreif eingeschoben ward. Nach 14 Tagen hatte die Flasche inwendig eine Menge theils brauner, theils milchweifser Flecke. Sie wurde unter Wasser geöffnet und die Luft ausgetrieben, so weit, dafs das Wasser die Flasche zur Hälfte füllte.

Diefs wurde sodann mit dem Gehalt der Flasche geschüttelt, wodurch er in eine pommeranzenrothe Milch überging, aus welcher sich Phosphoroxyd in Menge absetzte. Der nicht angegriffene Theil des Phosphors war in den milchweifsen allotropischen Zustand übergegangen. Ein wenig davon vermengte sich mit dem Oxyd; allein dieses wurde davon befreit, indem man es feucht unter einer Glasglocke stehen liefs, worin die Luft auf dem Maximum von Feuchtigkeit erhalten und der absorbirte Sauerstoff allmälig ersetzt wurde. Als der Auszug nicht mehr nach phosphoriger Säure roch, wurde er gewaschen und getrocknet; er gab ein sehr schön pommeranzengelbes Oxyd.)

Der Unterschwefelphosphor, in einem Uhrglase an offner Luft stehen gelassen, raucht, wird feucht und sauer, und nach längerer Zeit findet man ihn in eine weifse Masse verwandelt, bestehend aus kleinen gelben Krystallen, und fein zertheiltem Schwefel, durchtränkt mit Phosphorsäure.

Unter ausgekochtem Wasser in voller Flasche kann der Unterschwefelphosphor bei gewöhnlicher Lufttemperatur aufbewahrt werden, ohne dafs das Wasser trübe wird. Oeffnet man aber die Flasche nach einigen Tagen, so riecht es nach Schwefelwasserstoff, besonders wenn es im Lichte stand. Im lufthaltigen Wasser, in dem er verwahrt worden, setzt sich Schwefel ab, wodurch das Wasser beständig trübe bleibt. Ich habe ihn jedoch viele Wochen lang bedeckt mit Wasser in einem offnen Gefäfse aufbewahrt, ohne dafs er wesentlich eine andere Veränderung erlitt, als dafs er anfing eine schwefelreichere Verbindung abzusetzen.

Gegen Auflösungen von Kalihydrat und von Schwefelkalium, KS, verhält er sich wie das Phosphorsulfür, doch mit dem Unterschied, dafs nach Ausziehung des Schwefels viel weniger Phosphor zurckbleibt. Lösungen von Schwefelwasserstoff-Salzen und Calcium-Multisulfür wirken nicht darauf.

Mit Auflösungen von Metallsalzen theils in Wasser, theils in Ammoniak, giebt er sehr langsam Niederschläge, bestehend aus Schwefelmetall, mehr oder weniger verunreinigt mit Unterschwefelphosphor, aber immer in unbestimmten Verhältnissen, weil die gebildete Verbindung allmälig durch die umgebende Metallsalz-Lösung zersetzt wird, während sich der Phosphor auf Kosten des Metalloxyds oxydirt.

In einer Auflösung von Kupferchlorür in Aetzammoniak bildet er einen rothbraunen Niederschlag, in einer Lösung von Kupferchlorid-Ammoniak einen schwarzbraunen; welche aber beide nach der Concentration der Flüssigkeit verschieden zusammengesetzt sind. In salpetersaurem Silberoxyd-Ammoniak entsteht ein schwarzgrauer, meist aber nur aus Schwefelsilber bestehender Niederschlag. In einer Lösung von schwefelsaurem Zinkoxyd in Ammoniak entsteht, bei Digestion in der Wärme, eine weifsgelbe, halbkrystallinische Verbindung, die aber aus Schwefelzink und Schwefelammonium besteht, und wenn der Unterschwefelphosphor überschüssigen Schwefel enthält, schön gelb wird, indefs kaum eine Spur von Phosphor einschliefst, sondern aus Schwefelzink besteht und einer höheren Schweflungsstufe des Ammoniums, die bei trockner Destillation davon geht.

Dagegen verbindet er sich auf trocknem Wege ganz leicht mit Schwefelmetallen, geht aber dabei in eine andere isomere Modification über, auf die ich weiterhin zurückkommen werde.

3) *Phosphorsupersulfür.* Ich schmolz 1 Aequivalent Phosphor mit 3 und mit 5 Atomgewichten Schwefel zusammen, meinend auf diese Weise die der phosphorigen und Phosphorsäure entsprechenden Sulfosäuren (*fosforsvaflighet* und *fosforsvafla*) hervorzubringen. Das letztere Gemenge ward nicht eher flüssig als bis das Wasser im Wasserbade eine Weile gekocht hatte. Das erstere setzte gelbe Krystalle ab, welche von Ansehen

dem Schwefel glichen, und darüber stand eine Mutterlauge von Unterschwefelphosphor (*underfosforsvafligbet*). Der letztere gestand wiederum ganz und gar; als ich aber die Röhre in geneigte Stellung brachte, mit dem Kork nach unten, tropfte allmälig Unterschwefelphosphor hindurch und hinterliefs ein Haufwerk schwefelgelber Krystalle. Diese so geschmolzenen Gemenge waren folglich nichts anderes als Auflösungen des höheren, von Dupré beschriebenen Sulfuretums in Unterschwefelphosphor. Ich versuchte nun, bei +60° C. ganz wenig Schwefel im Unterschwefelphosphor aufzulösen; nach dem Erkalten auf +10° C. schofs daraus ein Paar ganz schöne und regelmäfsige Krystalle von Supersulfuretum an.

Diese Krystalle sind von Dupré beschrieben worden. Sie gleichen ganz den Schwefelkrystallen, welche aus einer Lösung von Kohlenschwefel erhalten werden; aber sie haben einen Reichthum von Flächen und lassen sich leicht nach den natürlichen Blätterdurchgängen spalten. Die Mutterlauge haftet ihnen hartnäckig an, wodurch sie an der Luft rauchen; ja sie scheinen davon duchdrungen zu seyn, denn selbst eine frisch abgesprengte Fläche der Krystalle raucht, obwohl viel schwächer. Ich legte diese Krystalle auf Fliefspapier und brachte dieses auf eine Theetasse unter eine Glasglocke, worin ein Luftwechsel statthaben konnte und worin ein Glas mit Wasser gestellt worden. Das Fliefspapier wurde von Zeit zu Zeit gewechselt, und die Krystalle so lange darauf gelassen, bis all ihr Geruch nach Unterschwefelphosphor verschwunden war; dann wurden sie abgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Es war mehr als eine Woche erforderlich, ehe sie zu rauchen aufhörten; dann konnten sie, ohne ihren Glanz auf der Oberfläche zu verlieren, an offner Luft liegen bleiben. Erhitzt schmolzen sie, entzündeten sich und brannten mit weifsgelber Flamme, wie Phosphor in einer Luft, die den gröfsten Theil ihres Sauerstoffs verloren hat. Im

Destillationsgefäfs konnten sie überdestillirt werden, aber sowohl das Destilllat als das Zurückgebliebene behielt lange die Form einer weichen Masse, gleich dem braunen, rasch erkalteten Schwefel ($S\gamma$). Kein Unterschwefelphosphor schied sich dabei ab.

Als ich ein Supersulfuret, welches noch Unterschwefelphosphor enthielt, destilliren wollte, geschah es ein Paar Mal, dafs eine Explosion entstand, obwohl ohne Feuerphänomen, welche einen Theil der Masse herausstiefs, ohne indefs die Retorte zu zersprengen. Diefs rührt davon her, dafs der Unterschwefelphosphor sich mit Schwefel aus dem Supersulfuret zu Phosphorschwefel (*fosforsvafla*) vereinigt, unter einer augenblicklichen Temperatur-Erhöhung. Dasselbe ereignet sich, wie ich fand, wenn man Unterschwefelphosphor allein in einem Strom von getrocknetem Schwefelwasserstoff erhitzt. Dabei wird etwas Schwefel aus dem Gase absorbirt und Schwefelphosphor (*fosforsvafla*) gebildet. Diese Verbindung läfst sich dann destilliren, wobei zuerst Unterschwefelphosphor übergeht, der Rückstand mehr und mehr gelb wird, und beim Erkalten krystallinisch gesteht, wenn man die Operation abbricht, ehe Alles überdestillirt ist.

Aetzendes Kali zieht aus dem Supersulfuret in der Kälte den überflüssigen Schwefel und hinterläfst Unterschwefelphosphor. Bei Digestion löst es dasselbe gänzlich, und die Lösung enthält phosphorsaures Kali nebst einem Multisulfuret von Kali.

Phosphorsupersulfuret, auf angeführte Weise wohl von Unterschwefelphosphor befreit, wurde in Königswasser gelöst, und nach voller Oxydation der Bestandtheile die Lösung mit Chlorbarium gefällt, dann die abfiltrirte Lösung mit einem klaren Gemenge von Ammoniak und Barytwasser etwas übersättigt, und sodann vollkommen mit Chlorbarium gefällt in einer Flasche, die wohl verkorkt wurde. Nachdem sich die Flüssigkeit geklärt, wurde sie so weit als möglich mit einem Heber abgenommen,

dann die Flasche wieder mit ausgekochtem Wasser gefüllt und das Klare auf dieselbe Weise nochmals abgezogen. Der auf ein Filtrum gebrachte Niederschlag wurde dann wohl gewaschen, getrocknet, geglüht, gewägt, in Salzsäure gelöst, die Baryterde mit Schwefelsäure gefällt und das Gewicht des erhaltenen schwefelsauren Baryts bestimmt; daraus den Gehalt des Barytsalzes an Phosphorsäure berechnet, erhielt man den Gehalt an Phosphor. Bei diesem Versuche zeigte sich, dafs die so erhaltene phosphorsaure Baryterde immer etwas mehr Phosphorsäure enthielt als $\dot{B}a^3 \dddot{\overline{P}}$ entspricht, und folglich, dafs Baryt, wie Kalk, eine Verbindung des basischen Salzes mit dem neutralen geben mufs, wobei indefs bei der Baryterde sich mehr Atome des basischen Salzes mit 1 Atom des neutralen verbinden als bei der Kalkerde. Das basische Salz, welches aus einer mit Essigsäure versetzten Flüssigkeit mit essigsaurem Baryt gefällt wird, ist eine Verbindung des basischen Salzes mit noch mehr des neutralen, so dafs dessen Niederschläge, ohne Bestimmung ihres Baryterde-Gehalts, niemals zur Berechnung des Phosphorgehalts auf die in den analytischen Chemien vorgeschriebenen Weisen angewandt werden können.

Ich halte es für überflüssig, diese Abhandlung mit dem Detail der Analyse zu belasten, und gebe daher blofs das Resultat. Darnach fand sich das Supersulfuret zusammengesetzt aus:

	Gefunden.	At.	Berechnet.
Phosphor	14,133	2	13,979
Schwefel	85,167	12	86,021
	99,300.		

Es ist also $= \overline{P} + 12S$. Da Dupré dessen Zusammensetzung $= \overline{P} + 6S$ angiebt, so argwöhnte ich, dafs das Supersulfuret durch die längere Aussetzung an eine mit Feuchtigkeit gesättigte Luft möglicherweise in seiner

Zusammensetzung angegriffen worden seyn könnte. Ich analysirte deshalb einen gröfseren Krystall, etwa $\frac{1}{2}$ Grm. schwer, welcher direct aus der Mutterlauge genommen und mit Leinwand wohl abgetrocknet war. Allein er enthielt 84,39 Proc. Schwefel. Diefs zeigt sicherlich, dafs die Verbindung in der Masse der Krystalle etwas Unterschwefelphosphor enthält, aber auch, dafs Dupré's Analyse ein unrichtiges Resultat gegeben hat, welches nicht durch eine solche Einmengung erklärt werden kann.

Das Verhältnifs $P + 12S$ gehört zu den seltenen, doch kennen wir beim Arsenik, welches dem Phosphor in den Gewöhnlichsten des allotropischen Zustandes nachahmt, ein krystallisirendes Supersulfür, bestehend aus $As + 18S$, welches also, auf jedes Aequivalent des Radicals, anderthalb Mal so viel Schwefelatome enthält als das Phosphorsupersulfür.

Da es mir nicht gelang auf nassem Wege eine Verbindung von Phosphor und Schwefel hervorzubringen, welche den höheren Säuren des Phosphors entsprach, so versuchte ich auf trocknem Wege Verbindungen der vorhergehenden mit Schwefelbasen darzustellen. Bei diesem Versuche zeigte sich, dafs der Unterschwefelphosphor, gleichzeitig einer dessen Siedpunkt nahe kommenden Temperatur und der Einwirkung einer elektropositiveren Schwefelverbindung als er selbst ausgesetzt, in eine andere isomere Modification übergeht, welche ganz verschiedene Eigenschaften besitzt. Ich fand dabei auch ein Phosphorsulfür und eine Verbindung dieses mit Unterschwefelphosphor, in welcher das Radical sich offenbar in einem anderen allotropischen Zustand befindet als in den eben beschriebenen. Diese Verbindungen sind pulverförmig und roth, desto röther je mehr Phosphor sie enthalten.

Phosphorsulfür. Geglühtes und sodann gepülvertes kohlensaures Natron wurde zwei Zoll hoch in ein Proberohr gebracht, auf dieses Unterschwefelphosphor (*Un-*

derfosforsvaflighet) getropft und von demselben einsaugen gelassen; es wurde davon gelinde feucht. Die Röhre wurde mit einem Kork verschlossen, durch welchen eine kurze und feine Glasröhre ging. Die Proberöhre wurde nun, so weit das Salz reichte, in Sand auf eine Sandkapelle gestellt und diese erhitzt, so daſs Wasser in dem daneben gestellten Wasserbade just in Kochen blieb. Anfangs zeigte sich dabei keine Veränderung weiter, als daſs sich oberhalb der Salzmasse selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas bildete. Darauf begann die Masse sich zu gelben und endlich schön pommeranzengelb zu werden; dann zeigte sich darin am Boden eine Röthe, und diese stieg höher und höher, und ward zuletzt vollkommen zinnoberroth. Als nach 5 Stunden sich keine weitere Veränderung zeigte, wurde die Röhre herausgenommen und erkalten gelassen. Das Rothe nahm ungefähr $\frac{4}{5}$ von der Höhe der Salzmasse ein; darüber war sie noch weiſs. Nun wurde die Röhre unterhalb der oberen Gränze des Roth mit einer Feile durchschnitten. So wie die Röhre abgebrochen wurde entzündete sich die Masse, was jedoch sogleich dadurch unterdrückt ward, daſs die Röhre in ein Glas mit reinem Wasser geworfen ward. Der untere rothe Theil ward nun Gegenstand der Untersuchung. Das Wasser zog eine Salzmasse aus und hinterlieſs eine schön zinnoberrothe voluminöse Masse ungelöst. Als sie auf's Filtrum genommen ward, war das Durchgehende gelb, in's Pommeranzengelbe neigend. Dieſs enthielt, wie ich weiterhin zeigen werde, phosphorschwefliges (*fosforsvafligt*) Schwefelnatrium, phosphorsaures und kohlensaures Natron. Der rothe Rückstand auf dem Filtrum wurde wohl gewaschen. Ein Theil davon, noch feucht, wurde zur Analyse genommen, das Uebrige ausgepreſst und das Meiste in eine Porcellanschale gelegt, um es unter einer Glasglocke über Schwefelsäure zu trocknen. Die auf dem Filter gebliebene Masse, an der Luft getrocknet, hinterlieſs einen schön

tief rothen pulverförmigen Stoff, ohne Geruch und Geschmack, der sich indefs bei sehr geringer Erwärmung entzündete und mit Phosphorflamme brannte. Als die unter der Glocke getrocknete Masse herausgenommen ward und an die feuchte atmosphärische Luft kam, entzündete sie sich nach einigen Minuten, vermuthlich in Folge von Wärmeentwicklung, die durch Condensation der atmosphärischen Feuchtigkeit in der porösen Masse entstand. Eine übergelegte Glasscheibe erstickte die Entzündung jedoch bald, und als, nach dem Erkalten der Masse, die Scheibe fortgenommen ward, entzündete sie sich nicht mehr, sondern konnte in einer verkorkten Flasche aufbewahrt werden. Ich hielt es indefs jedenfalls für das Sicherste, sie unter ausgekochtem Wasser zu verwahren. Auf die beim Supersulfür angegebene Weise zerlegt, zeigte sie sich zusammengesetzt aus:

		At.	Berechnet.
Schwefel	21,331	1	20,408
Phosphor	78,669	4	79,592

Sie ist folglich P^2S oder eine isomere Modification des farblosen flüssigen Phosphorsulfürs, und in ihrer Zusammensetzung proportional dem Phosphoroxyd, welchem sie, wenn dieses auf trocknem Wege gebildet ist, auch so vollkommen gleicht, dafs ich anfangs wirklich glaubte, sie wäre Phosphoroxyd.

Unter dem zusammengesetzten Mikroskop zeigte sie sich bestehend aus eckigen unregelmäfsig krystallinischen Theilen. Ihre Farbe war schön zinnoberroth. Sie hat weder Geruch noch Geschmack. Wasser, unter welchem sie bewahrt wird, erhält, wenigstens innerhalb einiger Wochen und an einem schattigen Ort, keinen Geruch nach Schwefelwasserstoff. Es fehlt ihr folglich der hohe Grad von Oxydirbarkeit, welche die andere isomere Modification auszeichnet. Bei trockner Destillation in einer sauerstofffreien Luft verfliegt sie, ohne vorher zu

schmelzen, und das Destillat ist das flüssige Phosphorsulfür.

Die Umstände, welche zur Bildung des rothen Sulfurets erfordert werden, sind ein richtig getroffenes Verhältnifs zwischen dem Unterschwefelphosphor und dem kohlensauren Natron, so wie eine äufserst langsame Einwirkung bei der niedrigsten Temperatur, bei welcher eine Einwirkung zwischen diesen beiden Körpern möglich ist. Dabei bildet sich phosphorschwefliges Schwefelnatrium und Phosphorsulfür, welches durch die oben genannten Einflüsse in die rothe Modification übergeht. Mit zu viel Natron und zu hastiger Einwirkung der Hitze sublimirt sich, in einer sauerstofffreien Luft, Phosphor, und mit einem Ueberschufs vom Unterschwefelphosphor entstehen auf einmal mehre rothe Schwefelverbindungen, wie ich weiterhin zeigen werde.

(Fortsetzung im nächsten Heft.)

V. *Ueber die Gährung; von E. Mitscherlich.*

(Aus den Monatsberichten der Academie, Febr. 1843.)

In der Einleitung führte der Verf. die Beobachtungen von Biot und seine eigenen über das Verhalten der Weinsäure und ihrer Verbindungen gegen das polarisirte Licht an. Aufser den von Biot angeführten Verbindungen hat er die leicht löslichen Doppelsalze des weinsauren Natrons mit der weinsauren arsenichten Säure und dem weinsauren Antimonoxyd benutzt; dieses besitzt ein mehr als siebenfach, jenes ein mehr als vierfach so grofses Drehungsvermögen bei derselben Menge von Weinsäure als das weinsaure Kali. Die Eigenschaft, die Polarisationsebene zu drehen, kommt nur der Weinsäure zu, und hängt, wie man aus dem Verhältnifs der Krystallform des Quar-

zes zu seinem Drehungsvermögen zu schliefsen berechtigt ist, von der Gruppirung der Atome ab. Traubensäure, Citronensäure, Bernsteinsäure und viele andere Säuren besitzen diese Eigenschaft weder für sich, noch in ihren Verbindungen. Eine erhöhte Temperatur vermehrt dieses Vermögen; verbindet man die Weinsäure mit Basen, so wird sie ebenfalls vermehrt, bei den angeführten beiden Doppelsalzen um mehr als das 20- und 35fache. Eben so durch Flüssigkeiten, welche ein Auflösungsvermögen darauf ausüben, wie Wasser. Entfernt man die Theile aber durch Flüssigkeiten, die der Auflösung der Säure selbst kein Wasser entziehen, so verändert dieses Vermögen sich nicht. Das polarisirte Licht ist demnach ein Mittel, um die Veränderung, welche in einer Atomengruppe stattfindet, wenn verschiedene Substanzen darauf einwirken, zu beobachten. Der Verf. ging von diesen Thatsachen zu der Vorstellung, welche man sich von der Wirkung der Contactsubstanzen machen könne, über, und hob besonders hervor, dafs die Vermehrung der Drehungskraft der Weinsäure durch Basen hauptsächlich vom Atomgewichte und der Gewichtsmenge, und nicht von der chemischen Verwandtschaft derselben zu der Säure abhängig sey. Bei der Weinsäure lassen sich diese Erscheinungen am besten verfolgen. Die Kraft, womit die Zuckerarten die Polarisationsebene drehen, wird durch Basen gleichfalls verändert, und die Theorie der Umsetzung und Bildung derselben, so wie des Gährungsprocesses, nach welcher dabei Contactsubstanzen wirksam sind, wird durch diese Thatsache bestätigt und aufgeklärt.

Von drei Zuckerarten glaubt der Verf., dafs sie gährungsfähig sind: vom Traubenzucker und Fruchtzucker ist es bekannt, und man kann es leicht beweisen, indem man sie vermittelst Hefe in Gährung versetzt, und die Flüssigkeit von Zeit zu Zeit vermittelst des polarisirten Lichts untersucht; man wird finden, dafs die Drehungs-

kraft der einen nach rechts und der andern nach links in dem Verhältnifs abnimmt, wie der Zucker zersetzt wird, ohne dafs je bei der einen eine Drehung nach rechts oder bei der andern eine Drehung nach links eintritt. Von einer andern Zuckerart, die man mit dem Namen Caramel bezeichnen kann und die noch wenig studirt ist, kann man diefs nicht mit derselben Sicherheit nachweisen. Diese Zuckerart erhält man, wenn man gewöhnlichen Rohrzucker mit ein wenig Wasser versetzt und dann in einem Chlorzinkbade allmälig einige Grade bis über 160° erhitzt. Die Auflösung desselben in Wasser ist alsdann so wenig gefärbt, dafs sie vermittelst des polarisirten Lichts untersucht werden kann, auf welches sie durchaus kein Drehungsvermögen ausübt; dieser Zukker ist identisch mit dem, welchen man durch Schmelzen des Rohrzuckers, welches bei 160° stattfindet, erhält, den man aber, auf diese Art dargestellt, wegen seiner starken Färbung nicht gegen das polarisirte Licht untersuchen kann. Die Zuckerart, welche Ventzke und Soubeiran erhielten, indem sie lange Zeit eine Zuckerlösung einer etwas erhöhten Temperatur aussetzten, ist unstreitig dieselbe. Mit Hefe versetzt, geht sie in Gährung über; zu keiner Zeit dieses Processes drehte die Flüssigkeit die Polarisationsebene. In den Weinbeeren, deren Saft der Verf. untersuchte, war nur Fruchtzucker nachzuweisen; ob Traubenzucker überhaupt in den Weinbeeren oder in Früchten vorkomme, hofft er im nächsten Herbst zu untersuchen. Wird Fruchtzucker im Wasserbade so lange erhitzt, bis er kein Wasser mehr verliert, so besteht er aus $C^{12}H^{24}O^{12}$, auch der krystallisirte Traubenzucker, $C^{12}H^{28}O^{14}$, verliert im Wasserbade 2 Atome Wasser; wird er der Luft ausgesetzt, so zieht er dieses Wasser wieder an und krystallisirt. Wird entwässerter Fruchtzucker der Luft ausgesetzt, so zieht er allmälig Wasser aus derselben an, und ändert sich in Traubenzucker um; setzt man 2 Atome Was-

Wasser hinzu, so findet diefs schneller statt. So lange in der Flüssigkeit nichts Krystallisirtes sich gebildet hat, besteht sie aus Fruchtzucker, was krystallisirt ist dagegen Traubenzucker, so dafs also, wie Biot dieses zuerst angegeben hat, durch die Kraft, womit der Traubenzucker Krystallform annimmt, die Umsetzung der Atome des Fruchtzuckers bewirkt wird. Ob auf irgend eine andere Weise Fruchtzucker in Traubenzucker umgeändert werde, wagt der Verf. nicht mit Bestimmtheit anzugeben; es scheinen die bisherigen Angaben theils davon herzurühren, dafs man andere Prüfungsmittel als das polarisirte Licht anwandte, theils davon, dafs man bei einigen Versuchen das richtige Wasserverhältnifs traf, bei anderen verfehlte. In der Pflanze, so wie aufserhalb derselben, geht Rohrzucker vermittelst Säuren in Fruchtzucker und dieser vermittelst Krystallisation in Traubenzucker über, die Stärke dagegen durch Säuren und Diastase zuerst in Dextrin und dann in Traubenzucker. Im Saamen der Getraidearten, namentlich in dem von Roggen, Waizen oder Gerste fand der Verf., wenn er sie mit kaltem Wasser auszog, und mit schwefelsaurem Kupferoxyd und Kali prüfte, kaum 0,01 Proc. an Dextrin oder Zucker; eben so wenig in dem ausgeprefsten Saft der nicht verdorbenen Kartoffeln, läfst man aber die Flüssigkeiten nur kurze Zeit stehen, so enthalten sie nachweisbare Mengen von beiden. Die Umänderung geht so schnell vor sich, dafs beim Maischprocefs in gut geleiteten Bierbrauereien die Stärke in zwei Stunden sich so vollständig in Dextrin und Zucker umändert, dafs die Träbern nicht mehr durch Jod gebläut werden; wahrscheinlich ist im Saamen der Getraidearten und in den Kartoffeln gar kein Dextrin und Zucker enthalten, und bei den bekannten Analysen erst während der Untersuchung gebildet.

Die Gährung wird durch ein vegetabilisches, die Fäulnifs durch ein thierisches Wesen bewirkt. Im Laufe

des vorigen und dieses Winters hat der Verf. in einer grofsen Anzahl von faulenden Substanzen nur eine Species von Infusionsthierchen beobachtet; sie besteht aus einer oder mehreren bis zu 20 und mehr an einander gereihten Kugeln, im letzteren Fall bildet sie Stöcke; der Durchmesser einer Kugel beträgt $0^{mm},001$, die Bewegung ist eine schlängelnde. Nach seinen bisherigen Beobachtungen scheint es demselben wahrscheinlich, dafs die andern Thiere, welche man in faulenden Substanzen beobachtet, vermittelst der Luft, durch Insecten oder auf andere Weise zu denselben gekommen sind. Für die Entwicklung und das Fortbestehen der Vibrionen ist eine gewisse Quantität Sauerstoff nothwendig. Aus den bisher vom Verf. angestellten Versuchen geht hervor, dafs der Fäulnifsprocefs von einer gewissen Menge Luft, welche zu den faulenden Substanzen Zutritt hat, abhängig ist. Die Maceration vegetabilischer Substanzen im Winter, wenn auch die Temperatur des Sommers in den Räumen vorhanden ist, scheint, wenn man diese im gereinigten Zustande anwendet, nur von diesen Vibrionen abhängig zu seyn. Stickstoff entwickelt sich bei diesem Procefs. Diese Vibrionen sind im Darmkanal sehr verbreitet, in seinem ganzen Verlaufe so wie in der Mundhöhle und im Magen, wovon man sich am leichtesten überzeugen kann, wenn man, was zwischen den Zähnen sich anhäuft oder zurückbleibt, unter dem Mikroskop untersucht, zuweilen findet man sie auch auf der Haut, dagegen hat der Verf. sie bisher nie im Blute, in der Milch, im Harn, der Galle u. a. Flüssigkeiten der Art beobachtet.

Versetzt man Flüssigkeiten, worin diese Thiere sich bilden, mit wenig Zucker, so bilden sich diese Thiere noch in grofser Menge, zugleich bildet sich aber ein vegetabilisches Wesen, die Hefe. Setzt man eine gröfsere Menge Zucker hinzu, so wird die Bildung dieser Thiere unterdrückt oder sie hört auf, und gröfsere Menge von

Hefe bildet sich. Der Verf. hat nie in einer Flüssigkeit, die keinen Zucker enthielt, Hefe sich bilden sehen. Ob ein Pilz der Hefepilz sey oder ein anderer, kann man zwar unter dem Mikroskop mit Sicherheit entscheiden, aber auch sehr leicht dadurch, dafs man ihn zu einer Zuckerlösung hinzusetzt und beobachtet, ob Gährung stattfinde. In einer klaren Flüssigkeit, in der sich Hefe bilden kann, bemerkt man zuerst eine Trübung und unter dem Mikroskop Kügelchen von verschiedener Gröfse, von den kleinsten beobachtbaren Dimensionen bis höchstens zu einem Durchmesser von 0,^{mm}01. Von Tag zu Tag nehmen die kleinen Kügelchen an Gröfse zu, viele neue werden sichtbar. Bei diesen Flüssigkeiten, z. B. beim Saft der Weinbeeren, bemerkt man nur einzelne Kügelchen, gewöhnlich von ovaler Gestalt, selten bildet sich an einem Ende ein zweites aus, das aber nie die Gröfse des andern erreicht. Ganz anders verhält sich die Hefe, welche man seit langer Zeit vermittelst anderer Hefe erzeugt hat, so dafs sie, indem sie durch eine Reihe von Jahren sich fortgepflanzt hat, einen constanteren Charakter erhält. In der Bierbrauerei kann man zwei Hefearten mit Bestimmtheit von einander unterscheiden, die Unterhefe und Oberhefe; jene vermehrt sich bei einer Temperatur, die $+7^{\circ}$ nicht übersteigen, aber nicht bis 0° sinken darf; sie ist das Gährungsmittel beim bayrischen Bier; die am schönsten ausgebildete Oberhefe ist die des Weifsbiers, sie vermehrt sich bei einer Temperatur von ungefähr $+25^{\circ}$. Die Unterhefe besteht aus einzelnen Kügelchen von den verschiedensten Dimensionen, der Verf. hat nie bemerkt, dafs sich an irgend einer Stelle eines gröfseren ein kleineres Kügelchen bildete; die kleineren sind stets in der Flüssigkeit vertheilt. Bei der Oberhefe bemerkt man fast nie einzelne kleine Kügelchen, sondern nur grofse, an deren Enden kleinere sich entwickeln, wodurch Verästelungen gebildet werden. Diese vermehren sich durch Knospen-

bildung, die Unterhefe dagegen, indem kleine Kügelchen in der Flüssigkeit isolirt wachsen. Der Verf. zeigte Zeichnungen der beiden Hefearten in den verschiedenen Perioden ihrer Entwicklung. Bei der älteren Hefe kann man am deutlichsten eine Hülle und einen granulösen Inhalt unterscheiden, welcher noch deutlicher hervortritt, wenn man sie mit wäfsriger Jodlösung übergiefst. Vermittelst eines vom Verfasser angegebenen Compressoriums kann man den granulösen Inhalt unter dem Mikroskop sehr leicht herauspressen, der Verf. hält es für sehr wahrscheinlich, dafs bei der Unterhefe die Kügelchen platzen und dieser granulöse Inhalt heraustritt, und aus jedem Körnchen ein Kügelchen sich ausbildet; die Unterhefe würde sich demnach durch Sporen fortpflanzen.

Substanzen, die giftig auf Pilze wirken, heben auch die Wirkung der Hefe auf, z. B. Sublimat und andere Substanzen dieser Art; Flüssigkeiten dagegen, die heftig auf den thierischen Organismus wirken, wie Brechweinstein, in dessen Auflösung sich bald Pilze bilden, stören den Gährungsprocefs nicht.

Der Hefe analog verhalten sich viele Pilze, die als Pflanzenkrankheiten bekannt sind, eben so verhält sich der Holzschwamm zur Holzfaser, und mit diesen Thatsachen eröffnet sich unstreitig ein neues Feld für die Zersetzungen, welche die Wurzeln der Pflanzen im Boden hervorzubringen vermögen, und es steht zu erwarten, dafs durch Versuche das, was die allgemeinere Erfahrung gelehrt hat, sich im Einzelnen nachweisen lassen werde, dafs die Wurzeln der Pflanzen, wenn sie aus der Atmosphäre die zu ihrer Entwicklung nöthigen Substanzen nicht erhalten, diese aus dem Boden entnehmen, und es ist nicht unwahrscheinlich, dafs die Wurzeln selbst die nöthige Zersetzung der im Boden vorhandenen Substanzen bewirken; so wie der gröfste Theil der Pflanzen die zu ihrer ersten Entwicklung nöthigen Substanzen aus dem Saamen selbst erhält, wenn dieses bei höheren Pflanzen

noch schwerer nachzuweisen ist, so läfst es sich auf bestimmtere Weise bei den niederen, den Pilzen insbesondere, z. B. bei den Champignons, zeigen. Der Gährungsprocefs bietet demnach ein vielfaches Interesse dar. Durch eine Contactsubstanz wird eine der wichtigsten chemischen Verbindungen zerlegt; diese Contactsubstanz ist ein organisches Wesen, es gehört zu den einfachsten Bildungen, und auf eine leichte und klare Weise kann man seine Entwicklung verfolgen; auch aufser diesem ist noch sein erstes Entstehen von Interesse, denn es bildet sich zuerst in einer Flüssigkeit, in welcher es als so kleine Pünktchen erscheint, dafs es sich der Beobachtung entzieht.

Ueber die einzelnen Gährungsprocesse, wodurch Wein, Branntwein und verschiedene Sorten Bier gebildet werden, behielt sich Hr. M. vor, in einer andern Sitzung seine Beobachtungen mitzutheilen, und er hofft, dafs in Kurzem diese Abhandlung mit den dazu nothwendigen Kupfertafeln gedruckt werden könne, da in diesem Bericht viele Thatsachen nur unvollständig angeführt werden konnten.

VI. *Einige Bemerkungen über die Yttererde; von Heinrich Rose.*

Berzelius hat bekanntlich vor langer Zeit gezeigt, dafs die von Gadolin zuerst dargestellte, und später von Ekeberg genauer untersuchte Yttererde nicht rein sey, sondern oft beträchtliche Mengen von Ceroxyd enthalten könne, welche er durch Behandlung mit schwefelsaurem Kali von derselben zu trennen vorschlug. Ekeberg fand zuerst in den Gadoliniten Beryllerde, deren Gegenwart von späteren Analytikern theils bestätigt, theils

geläugnet worden ist. Berzelius fand dieselbe, aber nur in sehr geringer Menge im Gadolinit von Kårarfvet; Thomson, Steele und A. Connell dieselbe auch in andern Gadoliniten, während Berlin aus dem Gadolinit von Ytterby keine Beryllerde erhalten konnte. Scheerer, welcher sich zuletzt mit der Untersuchung eines Gadolinits von der Insel Hitterö beschäftigt hat, fand in demselben Beryllerde.

Ich hatte vor längerer Zeit durch Prof. Keilhau in Christiania eine nicht unbeträchtliche Menge dieses norwegischen Gadolinits erhalten, fand indessen bei einer vorläufigen Untersuchung darin wenig Yttererde, wohl aber Thonerde, welche Scheerer nicht darin angegeben hatte [1]). Eine genauere analytische Untersuchung zeigte indessen, dafs das untersuchte Mineral Orthit, und nicht Gadolinit sey, von einer ähnlichen Zusammensetzung, wie sie von Scheerer angegeben worden war, der sich später überzeugte, dafs auf der Insel Hitterö, neben wahren Gadolinit auch Orthit vorkommt [2]).

Dafs das von mir untersuchte Mineral wirklich Orthit und nicht Gadolinit sey, ergab sich schon daraus, dafs es beim Glühen nicht die merkwürdige Feuererscheinung zeigt, wie der Gadolinit, und durch das specifische Gewicht. Ich fand dasselbe 3,450, im Pulver 3,456. Scheerer giebt dasselbe bei dem Orthit von Hitteröen 3,50 an. Nach dem Glühen, womit bei einigen Stücken ein Gewichtsverlust von 2,46 Proc., bei andern von 3,90 Proc. verbunden ist, zeigte dasselbe ein spec. Gewicht von 3,505; Scheerer giebt das des geglühten Minerals zu 3,60 an. Dieser Gewichtsunterschiede ungeachtet halte ich den von Scheerer und den von mir untersuchten Orthit für den nämlichen; es ist möglich,

1) Poggendorff's Annalen, Bd. LI S. 474.

2) Ebend. Bd. LVI S. 474.

dafs er in verschiedenen Stücken eine etwas andere Zusammensetzung und daher ein anderes specifisches Gewicht haben könne.

Was mir aber besonders auffallend war, war der Umstand, dafs die von mir aus diesem Orthit ausgeschiedene Thonerde bei genauerer Untersuchung eine beträchtliche Menge von Beryllerde enthielt, die Scheerer nicht darin angiebt. Die braune mit Ammoniak gefällte Erde, welche bei der Untersuchung des Minerals erhalten wurde, wurde zuerst auf die bekannte Weise mit schwefelsaurem Kali behandelt, um die darin vorkommenden Oxyde des Cers, Lanthans und Didyms daraus zu scheiden, und dann lange mit kohlensaurem Ammoniak digerirt, welches Beryllerde auflöste und Thonerde ungelöst zurückliefs.

Diese Auffindung der Beryllerde im Orthit führte mich zu Untersuchungen über die Anwesenheit oder Abwesenheit derselben in den wahren Gadoliniten. Ich untersuchte den Gadolinit von Ytterby, in welchem keine Beryllerde angegeben wird. Derselbe wurde auf die bekannte Weise durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt, und die von der Kieselerde getrennte Flüssigkeit durch Ammoniak gefällt. Der Niederschlag wurde in Chlorwasserstoffsäure gelöst, und die Lösung mit einem Ueberschufs von Kalihydrat versetzt, womit sie lange in der Kälte in Berührung blieb. Das Aufgelöste, lange im Kochen erhalten, liefs keine Spur von Beryllerde fallen; mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt, wurde aus der Auflösung durch kohlensaures Ammoniak nur eine sehr geringe Menge von Thonerde gefällt.

Das Unaufgelöste wurde mit zweifach schwefelsaurem Kali geschmolzen, und die geschmolzene Masse mit etwas Wasser behandelt, das Unaufgelöste getrennt und mit einer Auflösung von schwefelsaurem Kali ausgesüfst. Das dadurch Gelöste wurde mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag in Chlorwasserstoffsäure gelöst, die Auflösung

mit Weinsteinsäure, und darauf mit Ammoniak und Schwefelammonium im Uebermaafs versetzt. Es erzeugte sich dadurch allmälig ein starker, mehr weifser als schwarzer Niederschlag, der nur zum kleineren Theile aus Schwefeleisen und gröfstentheils aus Yttererde bestand, deren Fällung durch Ammoniak nicht bei Gegenwart von Weinsteinsäure verhindert wird, was bei der Beryllerde der Fall ist. Die Mengung von Schwefeleisen und Yttererde wurde in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, in der Auflösung durch Salpetersäure das Eisen zu Eisenoxyd oxydirt und die Yttererde aus der mit Ammoniak neutralisirten, jedoch noch schwach sauren Flüssigkeit durch Oxalsäure auf eine ähnliche Weise gefällt, wie auch Scheerer vorschlägt, die Yttererde vom Eisenoxyd zu trennen. Erstere wurde dadurch rein vom Eisenoxyd erhalten, während letzteres noch Yttererde enthielt, was bei einer sorgfältigeren Trennung vielleicht nicht der Fall gewesen wäre.

Die Flüssigkeit, welche von der Mengung des Schwefeleisens und der Yttererde abfiltrirt worden war, wurde zur Trocknifs abgedampft, und der Rückstand beim Zutritt der Luft geglüht; er wurde darauf mit zweifach schwefelsaurem Kali geschmolzen. Die geschmolzene Masse liefs sich etwas schwer im Wasser auflösen; die Auflösung gab mit Ammoniak einen bedeutenden voluminösen Niederschlag.

Nieser Niederschlag hatte viele Eigenschaften der Beryllerde; doch unterschied er sich von derselben besonders dadurch, dafs er in der Kälte nicht vollständig auflöslich in Kalihydrat war. Seine Auflösung in Säuren hatte den merkwürdigen zuckersüfsen Geschmack, der den Salzen der Beryllerde eigenthümlich ist.

Als ich indessen diesen Niederschlag mit Kohle mengte, und über das erhitzte Gemenge einen Strom von Chlorgas leitete, erhielt ich ein flüchtiges Chlormetall, das reines Chlorberyllium war. Bei der Analyse einer

freilich kleinen Menge desselben erhielt ich 87,23 Proc. Chlor. — Eine gewisse Menge von Yttererde hatte der Beryllerde die Eigenschaft ertheilt, in der Kälte in einer Auflösung von Kalihydrat unauflöslich zu seyn. Aus diesem Grunde erhielt ich, wie oben angeführt wurde, keine Beryllerde, als ich den Niederschlag, der die ganze Menge dieser Erde neben Yttererde und den Oxyden des Eisens, Cers, Lanthans u. s. w. enthielt, in der Kälte mit Kalilösung behandelte.

Es war mir auffallend, dafs die mit Yttererde verunreinigte Beryllerde, nach der Mengung mit Kohle und Behandlung des Gemenges mit Chlor ein reines Chlorberyllium gab, das kein Chloryttrium enthielt, welches in den Lehrbüchern der Chemie als ein flüchtiges Chlorid beschrieben wird. Als ich aber die Yttererde, die ich auf die oben erwähnte Weise von der Beryllerde getrennt hatte, auf dieselbe Art mit Kohle und Chlor behandelte, erhielt ich keine Spur eines flüchtigen Chlorids; die ganze Menge des gebildeten Chloryttriums blieb mit der überschüssigen Kohle gemengt. Da das Chloryttrium also gar nicht flüchtig ist, so ist das flüchtige Chlorid, das man bei der Behandlung mit Kohle und Chlor aus ihr erhalten hat, offenbar Chlorberyllium gewesen. Alle Yttererde, welche man früher dargestellt hat, ist mit Beryllerde gemengt gewesen.

Diese verschiedenen Eigenschaften des Chloryttriums und des Chlorberylliums können bei der Darstellung einer reinen Yttererde benutzt werden. Ich habe mir dieselbe auf folgende Weise bereitet. Nachdem der Gadolinit durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt und die Kieselerde auf die bekannte Weise abgeschieden worden war, wurde die Flüssigkeit mit Ammoniak gefällt, und schnell filtrirt, damit der Niederschlag nicht auch durch etwas Kalkerde verunreinigt werde. Die Fällung wurde nach dem Aussüfsen mit Kohle gemengt, und bei starker Hitze mit Chlorgas behandelt, wodurch viel Eisen-

chlorid, Chlorberyllium und auch selbst Chloraluminium verflüchtigt wurde. Aber bei einer nur einigermaſsen gröſseren Menge konnten durch eine Operation nicht alle flüchtigen Chloride verjagt werden. Der kohlige Rückstand wurde mit Wasser ausgesüſst, die filtrirte Auflösung mit Ammoniak gefällt und der Niederschlag wiederum mit Kohle und Chlor behandelt. Es muſste diese Operation noch zum dritten Male wiederholt werden, um die letzten Spuren von flüchtigen Chloriden zu verjagen.

Der kohlige Rückstand wurde mit Wasser ausgelaugt. Wird die filtrirte Auflösung mit Schwefelsäure versetzt und abgedampft, so schieſsen aus der Auflösung Krystalle von schwach rosenrother Farbe an, die im Wasser sehr langsam sich auflösen und alle Eigenschaften der schwefelsauren Yttererde zeigen, wie sie von Berzelius angegeben werden. Die rosenrothe Farbe ist aber der schwefelsauren Yttererde in sofern nicht wesentlich, als aus der sauren Mutterlauge ein beinahe ganz farbloses Salz anschoſs, das aber dieselbe Form wie jenes rosenröthliche hatte.

Alles erhaltene schwefelsaure Salz, das röthliche sowohl, als auch die geringe Menge des farblosen, wurden mit zweifach schwefelsaurem Kali lange Zeit hindurch geschmolzen, bis die schmelzende Masse nicht mehr stark rauchte. Sie wurde nach dem Erkalten mit Wasser behandelt, indessen doch mit einer geringeren Menge, als zur ganz vollständigen Auflösung des schwefelsauren Kalis erforderlich war. Das Ungelöste, in vielem Wasser aufgelöst, gab mit Ammoniak einen weiſsen Niederschlag, der beim Glühen braunroth wurde, und sich unter Chlorentwicklung in Chlorwasserstoffsäure auflöst.

Das im schwefelsauren Kali Aufgelöste wurde mit einer geringen Menge von Ammoniak versetzt, wodurch ein bräunlicher Niederschlag entstand, der nur mit sehr geringer Chlorentwicklung in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst wurde. Als auf diese Weise die Yttererde von

den Oxyden des Cers, Lanthans, Didyms u. s. w. getrennt worden war, erfolgte durch einen Ueberschuſs von Ammoniak ein weiſser Niederschlag, der auch nach dem Glühen weiſs blieb, wenn er aus der schwefelsauren Auflösung erhalten worden war, und in Chlorwasserstoffsäure, zwar schwer und langsam, aber vollständig auflöslich war.

Aber auch diese gereinigte Erde gab ein schwach rosenroth gefärbtes schwefelsaures Salz. Ich hatte zu geringe Mengen davon dargestellt, um noch fernere Versuche damit anzustellen, den roth färbenden Körper davon zu trennen; auch unterlieſs ich diese Versuche schon deshalb, weil ich vernommen hatte, daſs auch Berzelius und Mosander ihre Untersuchungen auf die Yttererde ausgedehnt hatten.

Es war mir auffallend, daſs die schwefelsaure Yttererde dieselbe Form besitzt, wenn sie farblos oder schwach röthlich gefärbt ist, wenn sie ferner von dem Gehalt an Cer-, Lanthan- und Didymoxyd getrennt worden ist oder nicht. Man muſs daraus auf eine Isomorphie aller dieser Oxyde im schwefelsauren Zustand schlieſsen. Als ich indessen Ceroxyd, das in früheren Zeiten bereitet worden, also lanthan- und didymhaltig war, zuerst mit Kohle und Chlor behandelte, dann den kohligen Rückstand mit Wasser auslaugte, die Auflösung mit Schwefelsäure versetzte, erhielt ich ein schwach rosenroth gefärbtes Salz, von derselben Farbe, wie die der schwefelsauren Yttererde, die Form desselben war indessen eine andere.

Die schwefelsaure Yttererde, wie ich sie dargestellt hatte, hatte vollkommen die Zusammensetzung, wie die von Berzelius untersuchte, so daſs ich die geringen Abweichungen auf Beobachtungsfehler von meiner Seite schiebe. Wenn auch die von ihm angewandte Yttererde beryllerdehaltig gewesen seyn sollte, so läſst sich doch die schwerlöslichere schwefelsaure Yttererde leicht von der weit leichter auflöslichen schwefelsauren Beryllerde

trennen. Durch ein sehr schwaches Rothglühen verliert die schwefelsaure Yttererde ihr Krystallwasser; durch eine sehr starke anhaltende Rothglühhitze, wenn von Zeit zu Zeit etwas kohlensaures Ammoniak in den Tiegel gelegt wird, auch ihre Schwefelsäure, doch selbst nach sehr langem Glühen nicht ganz vollständig. — Wurde die Yttererde aus der schwefelsauren Auflösung durch Ammoniak gefällt, so enthielt der Niederschlag, selbst nach dem vollständigsten Auswaschen, noch etwas, etwa $\frac{1}{13}$ oder $\frac{1}{14}$, vom Gewichte an Schwefelsäure, wie diefs auch schon Berzelius bemerkt hat.

Ich habe nicht nur die schwefelsaure Yttererde untersucht, sondern auch das Chloryttrium, das ich erhielt als ich Yttererde mit Kohle und Chlor behandelte. Ich habe schon oben angeführt, dafs man auf diese Weise bei einer Yttererde, welche keine Beryllerde enthält, kein flüchtiges Chlorid erhält. Das Gemenge von Chloryttrium mit Kohle wurde mit Wasser übergossen, wobei sich das Chlorid mit Zischen auflöste. Ich bestimmte in der filtrirten Auflösung die relative Menge von Chlor als Chlorsilber und von Yttrium als Yttererde. Ich erhielt eine Zusammensetzung ganz ähnlich der, wie sie sich der Berechnung nach ergiebt, doch etwas weniger genau, als ich die Zusammensetzung des krystallisirten schwefelsauren Salzes fand, aber wohl nur aus dem Grunde, weil das Chloryttrium sich nicht gut von der Kohle durch Wasser vollkommen unzersetzt trennen liefs.

Die Auflösungen der Yttererde, wenn sie von aller Beryllerde getrennt worden sind, schmecken nicht rein süfs, wie die der letztern, sondern süfslich zusammenziehend. Wird aus Chloryttrium die Yttererde durch Ammoniak gefällt, so ist der Niederschlag weifs; durch langes Stehen erhält er einen sehr schwachen Stich in's Röthliche, wird auch beim Glühen noch bräunlich, offenbar durch Anwesenheit des Körpers, der auch die Krystalle der schwefelsauren Yttererde schwach röthlich färbt, und auf welchen schon Scheerer aufmerksam gemacht hat.

Das bemerkenswertheste Resultat, welches bei dieser Untersuchung erhalten worden war, ist wohl das, dafs aus der Yttererde durch Behandlung mit Chlor und Kohle kein flüchtiges Chlorid erhalten werden kann, wie man bisher annahm. Da man aber das metallische Yttrium aus dem flüchtigen Chloride des Yttriums vermittelst Behandlung mit Kalium erhalten hat [1]), so ist das dargestellte Yttrium wohl offenbar nur Beryllium gewesen, da früher jede dargestellte Yttererde Beryllerde enthielt.

Ich habe aus der von mir dargestellten Yttererde das Yttrium auf die Weise darzustellen gesucht, dafs ich dieselbe theils durch reine, von Fluorkiesel ganz freie Fluorwasserstoffsäure in unlösliches Fluoryttrium verwandelte, theils dazu das saure Fluorkalium, oder die Verbindung von Fluorkalium mit Fluorwasserstoff anwandte. Ich behandelte dasselbe mit Natrium. Bei der Zersetzung konnte ich keine deutliche Feuererscheinung wahrnehmen. Die Masse wurde so lange mit Wasser behandelt, bis dieses nichts mehr daraus auflöste. Ich erhielt ein grauschwarzes Pulver von dunklerer Farbe als die des Aluminiums. Dasselbe enthielt indessen nur wenig Yttrium; es war ein Gemenge von vieler Yttererde mit wenig Yttrium.

Etwas mehr Yttrium erhielt ich, als ich statt des Fluoryttriums Chloryttrium anwandte. Ich stellte dasselbe dar, indem ich Yttererde in Chlorwasserstoffsäure auflöste, die Auflösung durch Abdampfen concentrirte, sodann, während ein Strom von Chlorwasserstoffgas durch den Apparat geleitet wurde, zur Trocknifs abdampfte, und endlich die trockne Masse in der Atmosphäre von Chlorwasserstoffgas glühte. Das erhaltene Chloryttrium wurde mit Natrium auf dieselbe Weise wie das Fluoryttrium behandelt. Auch bei dieser Zersetzung konnte keine Feuererscheinung bemerkt werden. Die mit Wasser völlig ausgelaugte Masse stellte ein ähnliches grauschwarzes Pulver dar. Es löste sich unter Entwicklung von einem

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XIII S. 580.

Kiffhau am Blasberge bei Oberkaltenbach, südlich von Ränderoth im Regierungsbezirk Köln gefunden worden; die Grube hat sehr lange unbebaut gelegen, doch läfst sich die Zeit ihres Verfalls nicht genau bestimmen; seit 1825 wird sie wieder bebaut.

Die Substanz ist weifs, nur an der äufsersten Oberfläche ein wenig mit Eisenoxyd mechanisch verunreinigt. Sie ist spröde und kann zwischen den Fingern zu Pulver zerrieben werden. In warmem Aether löst sie sich ohne Rückstand, und krystallisirt daraus beim Erkalten; kalter Aether löst sie sehr wenig, vollkommen aber kochender Alkohol, aus dem sie beim Erkalten sich in Flokken absetzt. Durch eine kaustische Lauge wird sie im Kochen vollständig, aber ziemlich schwer verseift. Bei der trocknen Destillation liefert sie Producte, die sich durch ihren intensiven Geruch als glycerinhaltiges Fett zu erkennen geben. Der Schmelzpunkt der Substanz ist 59° C., bei welcher Temperatur sie sich in eine vollkommen wasserhelle Flüssigkeit verwandelt.

Das Fett wurde mit Kupferoxyd verbrannt:

I. 0,323 Gr. Substanz gaben 0,349 Wasser und 0,904 Kohlensäure.

II. 0,314 Gr. gaben 0,352 Gr. Wasser und 0,878 Kohlensäure.

III. 0,316 Gr. gaben 0,361 Gr. Wasser und 0,878 Kohlensäure.

Berechnet man diese Resultate auf 100 Theile, so ergeben sich folgende Werthe:

	I.	II.
C = 76,32	76,25	75,78
H = 12,00	12,45	12,69
O = 11,68	11,30	11,53
100,00	100,00	100,00.

Diese Zusammensetzung ist dieselbe, wie die von Stearin aus Hammeltalg, nach Lecanu's Methode darge-

gestellt. Um diese mit der der beschriebenen Substanz zu vergleichen, stelle ich hier eine Analyse desselben von Liebig und Pelouze, und die von ihnen nach der Formel gegebene Berechnung her:

	Liebig und Pelouze.	Berechnet.
146 C	=76,14	76,21
286 H	=12,30	12,18
17 O	=11,56	11,61
	100,00	100,00.

Auch die übrigen, oben angeführten Eigenschaften der untersuchten Substanz stimmen mit denen des Stearins überein; der Schmelzpunkt ist sehr nahe derselbe, denn Stearin schmilzt bei 62°, also bei einer wenig höheren Temperatur, wenn man erwägt, dafs Hammeltalg selbst schon bei 37° schmilzt.

Eine Portion des Fettes wurde durch kaustisches Natron verseift; die Seife war fest, und aus warmem Wasser abgeschieden bildete sie einen sehr steifen Seifenleim, selbst noch bei bedeutender Verdünnung. Sie wurde durch Chlorwasserstoffsäure zerlegt. Die hierdurch erhaltene fette Säure war ebenfalls fest und zerreiblich, ihr Schmelzpunkt war 60° C. Bei einer mit der Säure angestellten Verbrennung mit Kupferoxyd gaben:

0,3215 Gr. Substanz 0,3715 Gr. Wasser und 0,836 Gr. Kohlensäure.

Diese Zusammensetzung stimmt mit der durch Chevreul's Analysen gefundenen der Stearinsäure. Zur Vergleichung stelle ich hier seine Resultate mit den obigen zusammen:

	Chevreul.	Gefunden.
70 C	=79,963	79,40
134 H	=12,574	12,81
5 O	= 7,463	7,79
	100,000	100,00.

Auch in der Löslichkeit verhielt sich diese fette Säure gegen verschiedene Reagentien ganz wie Stearinsäure.

Die zweite Substanz war aus der Friedrichsgrube bei Tarnowitz, wo auf silberhaltigen Bleiglanz gearbeitet wird, der sich hier in Muschelkalkdolomit findet. Der Bergbau hatte in dieser Grube um das Jahr 1560 seine höchste Blüthe erreicht, 1618 war er nur noch unbedeutend, hielt sich jedoch bis 1755, wo er gänzlich aufhörte. 1784 wurde er wieder aufgenommen, und wird seitdem ununterbrochen betrieben.

Die Veränderungen, die dieses Fett erlitten hatte, waren noch complicirter, als die des ersten. In seinem Ansehen unterschied es sich wenig von diesem. Es war weiſs, zerreiblich und im Bruch feinkörnig. In kochendem Alkohol und Aether war es nur zum Theil löslich; durch diese Auflösungsmittel wurde deshalb eine Trennung bewirkt.

Die Substanz wurde von allen mechanischen Verunreinigungen befreit, und dann sowohl die in ihrer Mitte, als die nach auſsen liegenden Theile einer Untersuchung unterworfen. Von den letzteren wurden 0,317 Gr. fein geschabte Substanz mit kochendem Alkohol behandelt, filtrirt und gewaschen. Das Filtrat wurde mit Wasser gefällt, und wog 0,057 Gr. Der Rückstand wurde mit Salzsäure gekocht, wobei sich eine fettige Substanz ausschied, deren Gewicht 0,232 Gr. betrug. Die Flüssigkeit enthielt nur Kalkerde, die als kohlensaure Kalkerde bestimmt 0,044 Gr. wog, was 0,025 Gr. Kalkerde entspricht. Der Schmelzpunkt des in Alkohol löslichen Fettes war 60°, der des durch Chlorwasserstoffsäure abgeschiedenen 58° C. Beide Fette verhielten sich in ihren Reactionen so, daſs das erste mit Stearin, das letzte mit Stearinsäure identisch anzusehen ist, so daſs das Fett aus 0,057 Gr. Stearin und 0,257 Gr. Stearinkalkseife bestand, oder aus:

17,98	Proc.	Stearin
7,88	-	Kalkerde
73,18	-	Stearinsäure
99,04.		

Das Verhältnifs der Kalkerde zur Stearinsäure ist gerade dasselbe, wie in der Stearinkalkseife, die auf künstlichem Wege dargestellt ist; denn 81,06 desselben enthalten 73,20 Stearinsäure und 7,86 Kalkerde.

Die angeführte Zusammensetzung wird durch die folgende Elementaranalyse eines Theils derselben Substanz vollkommen bestätigt.

0,317 Grm. Substanz gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,833 Kohlensäure, und 0,338 Wasser. Berechnet man nun den Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff für die 73,18 Proc. Stearinsäure, und die 17,98 Proc. Stearin, so mufs, falls diese Fette wirklich Stearin und Stearinsäure sind, die Summe ihrer Bestandtheile mit den Ergebnissen der Elementaranalyse übereinstimmen, was man auch aus der folgenden Zusammenstellung sieht:

	Stearinsäure.	Stearin.	Summe.	Gefunden.
C	58,54	13,70	72,24	71,66
H	9,22	2,19	11,41	11,84
O	5,42	2,09	7,51	8,62
$\dot{C}a$			7,88	7,88
	73,18	17,98	99,04	100,00.

Von einer Portion des mehr nach innen liegenden Fettes wurden 0,986 Gr. mit kochendem Aether behandelt. Das Aufgelöste wurde eingedampft und im Wasserbad geschmolzen. Sein Gewicht betrug 0,709 Gr., der Rückstand wog 0,277. Er wurde wiederum durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure zersetzt, und lieferte 0,249 Gr. fette Säure und 0,047 Gr. kohlensauren Kalk, was gleichbedeutend ist mit 0,026 Gr. Kalkerde. Berechnet man diefs auf 100 Th., und stellt zur Vergleichung eine

nach der Formel der Stearinseife berechnete Zusammensetzung der gefundenen Seifmenge daneben, wobei das Stearin aus dem Verluste bestimmt wird, so ergiebt sich:

	Gefunden.		Berechnet.
$\dot{Ca}$	2,64	28,09	2,70
$\overline{St}$	25,25		25,39
St	71,90		71,91
	99,79		100,00.

Im Inneren bestand also die Substanz aus weniger Seife und mehr Stearin. Es ist daher anzunehmen, dafs das Fett, nachdem es, wie das zuerst beschriebene, in Stearin übergegangen war, durch benachbarte Kalkschichten einen Verseifungsprocefs erlitt, der aber im Innern noch nicht so weit vorschritt, wie in den äufseren Lagen.

Dieser Substanz ganz ähnlich ist das von Fourcroy entdeckte *Adipocire*, von dem Chevreul [1]) nachgewiesen hat, dafs es aus zum Theil verseiftem Menschenfett besteht. Die Basen sind dort Ammoniak, das aus den gegenwärtigen stickstoffhaltigen Stoffen durch Zersetzung entstanden ist, Talkerde und Kalkerde aus den Knochen. Der Verseifungsprocefs ist also ebenfalls, ganz wie bei der eben beschriebenen Substanz, lediglich durch längeres Nebeneinanderliegen eingeleitet worden.

Was die Verwandlung des Fettes in Stearin betrifft, so weisen manche Erfahrungen, die in Lichtfabriken gemacht sind, auf ganz ähnliche Veränderungen hin. In den Stearinsäurefabriken verarbeitet man gern älteres, wenigstens jähriges Fett, weil es eine reichere Ausbeute liefert. Diefs Fett sieht dann gewöhnlich weifser aus, als das frische Talg. — Bricht man ein Stück frisches Hammeltalg auseinander und legt es in einen mäfsig warmen Raum, so überzieht sich die Bruchfläche bald mit

1) Chevreul, *Recherches chimiques sur les corps gras d'origine animale. Paris* 1823. *p.* 303 *seq.*

einer öligen Schicht, indem das in grofser Menge vorhandene Elain ausfliefst. Macht man dieselbe Operation mit altem Talg, so behält es auf der Bruchfläche sein mattes Ansehen, weil sich nicht so viel Elain absondert. Dafs Talglichte bei längerem Liegen weifs werden, ist wohl eine nicht hierher gehörige Erscheinung; hierzu ist Luftzutritt nöthig, der den Farbstoff bleicht, ohne dafs aber die Consistenz des Fettes dabei fester oder spröder würde. Eine Erscheinung aber, die mit oben beschriebenen Veränderungen in naher Verbindung steht, verdient wohl hier noch angeführt zu werden. In einer Seiffabrik wurde das geschmolzene Talg in einen grofsen Kasten gegossen. Aus diesem war durch einen Zufall etwas unter denselben gelaufen und unter demselben bei unvollkommenem Luftzutritt liegen geblieben, bis nach etwa zehn Jahren der Kasten fortgenommen wurde, wo sich denn das Talg in einem sehr harten und spröden Zustande vorfand, so dafs es gepülvert werden konnte. Leider habe ich von diesem Fette Nichts mehr erhalten können, um es einer Untersuchung zu unterwerfen. In manchen Gegenden legt man zwischen die Brunnenröhren mit Talk getränkte Lappen, um ihre Zusammenfügung luftdicht zu machen. Die Lappen sind nach längerer Zeit hart, besonders an den Theilen, welche dem Einflufs des Wassers ausgesetzt waren. Den Schmelzpunkt eines solchen Fettes fand ich bei 50°, und doch war demselben noch ein flüssiges Fett beigemischt, das durch Zersetzung beim früheren Schmelzen aus dem Talg entstanden war.

In einem Talg, das nur ein oder wenige Jahre alt ist, würde es immer schwerer seyn, durch eine Elementaranalyse die Verwandlung in Stearin nachzuweisen, weil diese hier noch nicht weit fortgeschritten seyn kann, und die Zusammensetzung des Stearins nicht sehr von der des Talgs abweicht.

Die Veränderung eines Fettes in Stearin kann auf

zwei Arten vor sich gehen, indem nämlich entweder das Elain verschwindet, und nur das Stearin zurückbleibt, oder indem sich das Elain in Stearin verwandelt. Es ist unwahrscheinlich, dafs das Elain so vollständig aussintern sollte, dafs reines Stearin zurückbleibt, da sich beide Stoffe mechanisch doch sehr schwer trennen lassen. Im Bergwerke könnte man diese Trennung der Umgebung poröser Substanzen zuschreiben, allerdings auch nicht mit grofser Wahrscheinlichkeit; diese Annahme fällt aber ganz fort, bei der Veränderung des Fettes in der Lichtfabrik, das auf einem festen Steinboden lag. Durch Verwesung, d. h. in Gasform, kann das Elain auch nicht gut fortgegangen seyn; denn diese Verwesung müfste ohne Luftzutritt vor sich gegangen seyn; auch würde gewifs ein solcher Procefs das Stearin nicht unberührt gelassen, sondern das ganze Fett in der langen Zeit zerstört haben, wenn auch das Stearin schwerer angreifbar ist als das Elain.

Die Verwandlung des Elains in Stearin aber ist um so wahrscheinlicher vorgegangen, als die hierzu, der chemischen Zusammensetzung nach, nothwendigen Bedingungen in der That in allen angeführten Fällen erfüllt sind. Hammeltalg enthält auf 100 Th. Kohlenstoff 14,81 Wasserstoff und 11,76 Sauerstoff; Stearin auf dieselbe Quantität Kohlenstoff 16,02 Wasserstoff, 15,14 Sauerstoff, so dafs die Veränderung in einer Aufnahme von 1,21 Wasserstoff und 3,38 Sauerstoff, den Elementen des Wassers, besteht, aber mit zu wenig Sauerstoff, als zur Wasserbildung nothwendig wäre. Diefs kann man wohl am besten so ansehen, dafs das Fett Wasser aufgenommen hat und dafür Kohlensäure fortgegangen ist. Zu diesem Procefs ist Wasser nothwendig, der Zutritt der Luft aber nicht, ja er ist sogar hindernd, weil bei gehörigem Luftzutritt der Procefs der Fäulnifs im Fette eintritt. In den oben angeführten Fällen ist immer Wasser zugegen; beide Gruben, in denen die beschriebenen Substanzen

gefunden waren, haben lange unter Wasser gestanden, wie sie denn noch jetzt durch Tonnenwerke von Wasser freigehalten werden müssen. Hr. v. Oeynhausen, der das Fett aus der Friedrichsgrube bei Tarnowitz erwähnt, glaubt auch seine Verwandlung der Einwirkung des Wassers zuschreiben zu müssen [1]).

Die Brunnenröhren befinden sich beständig in Berührung mit Wasser, und, wie oben angeführt, werden die Stellen der Talglappen, die vom Wasser am meisten berührt werden, am härtesten; im Keller der Lichtfabrik enthält die Atmosphäre immer viele Wasserdämpfe, und die Beobachtung, dafs altes Fett härter ist als frisches, ist besonders in den Fällen gemacht, wo es einer feuchten Atmosphäre bei geringem Luftwechsel ausgesetzt war, nicht aber in trocknen, luftigen Räumen. Die Luft hat in allen angeführten Fällen nur sehr unbedeutenden Zutritt. Nimmt man den oben erwähnten chemischen Procefs als wirklich vorgegangen an, so erklärt sich durch das Entweichen der Kohlensäure auch das lockere, poröse Aussehen des Fettes, und sein niedriges specifisches Gewicht. Diefs fand sich nämlich bei dem Stearin von Kiffhau bei einer Temperatur von 9° in drei Bestimmungen =0,720; 0,724; 0,727, also geringer als das des künstlich dargestellten Stearins, das wir jedoch immer in einem zusammengeprefsten oder geschmolzenen Zustand kennen, in welchem Zustand ich es =0,982 fand.

Die Umwandlung von Talg in Stearin liefert einen Beleg für die Ansicht, welche Liebig in seiner letzten

1) C. v. Oeynhausen, Versuch einer geognostischen Beschreibung von Oberschlesien. Essen 1822. S. 229 Anm. „Merkwürdig ist auch eine im alten Bau gefundene sehr leichte, weiche, an Gewicht und Ansehen dem Meerschaum völlig ähnliche Masse. Es ist Talg (Unschlitt), welches durch die Länge der Zeit, vielleicht durch die Einwirkung saurer Wässer, diese im äufseren auffallende Veränderung erlitten hat, aber an das Licht gehalten sogleich schmilzt und mit Flamme brennt.

Arbeit über Fettbildung aufgestellt hat, dafs nämlich flüssige Fette in feste verwandelt werden können. Sie findet statt durch lange anhaltende Einwirkung von Wasser auf das Fett. Könnte man dieselbe Wirkung auf eine solche Weise produciren, dafs die Zeit keine Rolle dabei spielte, so wäre für die Technik ein grofser Vortheil erreicht, indem man nun entweder das erhaltene Stearin selbst verwenden oder aus der ganzen Quantität Stearinsäure darstellen könnte, jedenfalls aber nicht mehr nöthig hätte, das Elain als eine lästige Beigabe zu betrachten, und schlecht verwerthet zu verwenden.

VIII. *Zerlegung des Cymophans von Haddam.*

Da Awdejew nur die Cymophane (Chrysoberylle) aus Brasilien und Sibirien untersucht hat (Annalen, Bd. LVI S. 101), so ist Hr. Damour veranlafst worden, drei von ihm angestellte Analysen des Cymophans von Haddam zu veröffentlichen. Sie ergaben:

	I.	II.	III.	Mittel.
Thonerde	76,02	74,34	75,43	75,26
Beryllerde	18,41	19,03	17,93	18,46
Eisenoxyd	4,51	3,53	4,06	4,03
Sand	0,49	2,91	0,96	1,45
	99,43	99,81	98,38	99,20

übereinstimmend mit Awdejew's Resultaten, wobei jedoch die Oxydationsstufe des Eisens, als nicht ermittelbar, in Frage gelassen wird. Die beiderseitigen Resultate entsprechen demnach, wenn man die Beryllerde als $\dot{G}$ betrachtet, der allgemeinen Formel $\dot{r}\dddot{R}$, welche den Spinell, Pleonost, Gahnit, Chromeisenstein, Magneteisenstein und Franklinit umfafst. Da indefs diese Minerale sämmtlich dem regulären Krystallsystem angehören, die Form des Cymophans aber damit unvereinbar ist, so fragt Hr. D., ob das Cymophan vielleicht ein dimorpher Körper sey oder seine Zusammensetzung noch irgend etwas Ungewisses habe? (*Ann. de chim. et de phys. Ser. III T. VII p.* 173.)

IX. *Ueber ein eigenthümliches Eisenhohofenproduct und ein neues Vorkommen des Vanadins; von C. Kersten in Freiberg.*

Vor einiger Zeit erhielt ich von Hrn. Hüttenmeister Vogelgesang mehrere Stücken Hohofenschlacken von dem Eisenhüttenwerke Friedrich-Augusthütte im Plauischen Grunde bei Dresden. — Darunter befand sich ein Product, welches nicht die entfernteste Aehnlichkeit mit Hohofenschlacken zeigte, vielmehr im Aeufseren künstlichem Schwefeleisen und dem auf den Freiberger Schmelzhütten fallenden Rohsteine glich. — Nähere Erkundigungen ergaben, dafs dieses Product nach dem Abstiche bei dem Hohofen nachlaufende Schlacke sey, welche bei dem Abstechen vom Roheisen kaum unterschieden werden könne. Sie halte sich hierbei viel hitziger, als das hitzigste Roheisen und sprühe bis zum Erkalten stark Funken. Dieses Product in zolldicken Platten zeigt auf dem frischen Bruche ein metallisches Ansehen, eine dunkel speifsgelbe Farbe, und läuft an der Luft bald schwarz an. Es ist feinkörnig, uneben im Bruche, spröde, dabei nicht sehr hart, und läfst sich leicht zu einem graulich schwarzen, Pulver zerreiben. — Bei dem Zerreiben bemerkt man dafs dieses Product, ungeachtet es so scheint, keine homogene Verbindung ist; denn es zeigen sich einzelne, stark glänzende, goldgelbe Körnchen, welche härter als die Hauptmasse sind. Das Product folgt dem Magnete, indessen nicht stark. Beim Glühen im Glaskölbchen schmilzt es leicht, giebt aber nichts flüchtiges aus. In freier Luft geglüht, verwandelt es sich in ein blauschwarzes Pulver, unter Entwicklung schweflichter Säure. Mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure entwickelt das Product schnell und viel Schwefelwasserstoff-

gas, und es scheidet sich eine sehr geringe Menge eines schweren schwarzen Pulvers (worin später Eisen, Mangan, Vanadin, Phosphor und Silicium gefunden wurden) und etwas Kieselerde, allein kein Kohlenstoff ab. — Bei der Behandlung mit Königswasser scheidet sich Schwefel in Substanz und gedachtes schwarze Pulver aus. — Die gelbe Auflösung wird durch Schwefelwasserstoffgas nicht gefällt, und in derselben konnten nun Eisenoxyd, Manganoxydul und Spuren von Thonerde gefunden werden. — Nachdem der Schwefelgehalt dieses Productes durch Zersetzung desselben mittelst Königswassers, Bestimmen des abgeschiedenen Schwefels, Fällung der Auflösung durch Chlorbaryum u. s. w. ermittelt worden war, unternahm ich zur Controle eine zweite Bestimmung des Schwefels, indem ich das Product mit 3 Th. Salpeter und 2 Th. Soda schmolz. Durch Auslaugen der geschmolzenen Masse wurde eine anfangs von Mangan grüngefärbte Flüssigkeit erhalten, die beim Erwärmen blafsgelb wurde, welche Farbe sie auch nach der Neutralisation und dem Verdampfen zeigte. Da ich einen Chromgehalt vermuthete, so wurde die Flüssigkeit mit etwas Chlorwasserstoffsäure und Oxalsäure erhitzt, wodurch sie eine grünlichblaue Farbe annahm. Nachdem die Flüssigkeit hierauf mit Ammoniak neutralisirt worden war, wobei sich schon ein geringer grünlichblauer Niederschlag bildete, fügte man ihr Schwefelammonium im Uebermaafse zu und digerirte sie damit. Der Niederschlag vermehrte sich dadurch und besafs nach dem Abfiltriren eine grüne Farbe, während die Flüssigkeit braunroth gefärbt war. Der grüne Niederschlag löste sich leicht, unter Ausscheidung hydratischer Kieselerde, in Chlorwasserstoffsäure, und lieferte damit eine schön grüne Flüssigkeit. Diese wurde durch Schwefelwasserstoffgas nicht verändert, gab mit Kalihydrat einen schmutziggrünen, mit smaragdgrüner Farbe im Uebermaafse des Fällungsmittels auflöslichen Niederschlag, mit kohlensaurem Ammoniak einen grün-

lichblauen, wobei sich die Flüssigkeit später violett färbte. Auch gegen andere Reagentien, namentlich bei dem Schmelzen mit Salpeter nach dem Abdampfen, verhielt sich die Flüssigkeit wie eine Chromoxydullösung. — Die braune Schwefelammonium enthaltende Flüssigkeit wurde mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, wodurch ein braunes Schwefelmetall gefällt wurde. Hierbei bekam die Flüssigkeit eine blafs himmelblaue Farbe. Beim Rösten des Schwefelmetalls entstanden im Platintiegel blaue und violette Flocken, und es blieb ein schwarzes Pulver zurück. Dasselbe gab mit Borax und Phosphorsalz im Oxydationsfeuer gelbe, im Reductionsfeuer aber grüne Gläser, war in Schwefelsäure unlöslich, lieferte aber mit Salpetersäure eine himmelblaue Auflösung, die nach dem Neutralisiren durch Gallusauszug augenblicklich dunkelblau, durch Kaliumeisencyanür gelb und durch Kalihydrat grau gefällt wurde, während sich die Flüssigkeit braun färbte. Schwefelwasserstoffgas veränderte die Flüssigkeit nicht, dagegen bewirkte Schwefelammonium einen schwarzen, im Uebermaafse desselben mit brauner Farbe löslichen Niederschlag. Als ein Theil des schwarzen Pulvers mit Salpeter verpufft wurde, erhielt man ein gelbliches Salz, welches beim Neutralisiren dunklergelb wurde, und hierauf Gallusauszug augenblicklich dunkelblau fällte, und mit Chlorwasserstoffsäure und Alkohol gekocht, eine *blaue* Flüssigkeit bildete. — Das erhaltene Schwefelmetall bestand daher aus *Schwefelvanadin*.

Wenn schon durch einige der vorstehenden Versuche die Abwesenheit von Molybdän in dem mehrgedachten schwarzen Pulver nachgewiesen worden war, so wurden doch noch einige directe Versuche zur Aufsuchung dieses Metalles angestellt; allein weder durch das Löthrohr, noch durch Schmelzen des Pulvers mit Salpeter u. s. w. konnte eine Spur von Molybdän aufgefunden werden. Der Umstand, dafs, so viel mir bekannt, ein Zusammenvorkommen von Vanadin und Chrom noch nicht

beobachtet worden ist, und beide Metalle in ihren Verbindungen eine grofse Aehnlichkeit besitzen, veranlafste mich, zur Vermeidung jeder Täuschung, die vorstehenden Versuche mehrmals zu wiederholen, wobei 200 Grm. des Productes auf einmal in Arbeit genommen wurden. — Die Resultate, welche ich erhielt, waren mit den beschriebenen übereinstimmend. Da sich hierbei zeigte, dafs das fragliche Hüttenproduct nur sehr geringe Mengen von Vanadin und Chrom enthielt, so wurden zur quantitativen Bestimmung dieser Metalle ebenfalls 200 Grm. genommen. Diese wurden mit 3 Th. Salpeter und 1 Th. Soda in einem schmiedeisernen Tiegel zwei Stunden geschmolzen.

Die geschmolzene Masse wurde mit Wasser aufgeweicht, die Lauge von dem Rückstande abfiltrirt, mit Salpetersäure neutralisirt, zur Trocknifs verraucht und der Rückstand hierauf in siedendem Wasser aufgenommen, wobei ein wenig Kieselerde zurückblieb. Man fällte nun die Flüssigkeit mit essigsaurem Blei, neutralisirte sie nach der Fällung nochmals mit Ammoniak, und zerlegte hierauf den blafsgelben Niederschlag durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure und späteres Zusetzen von Oxalsäure. Die bläulichgrüne Flüssigkeit, welche man erhielt, wurde zur Trocknifs verdampft und der Rückstand mit Salpeter geschmolzen. Das hierbei erhaltene gelbe Salz wurde in Wasser gelöst, die Lösung zuerst in der Wärme mit Salpetersäure neutralisirt, mit Ammoniak versetzt und hierauf die Vanadinsäure auf die bekannte Weise durch Salmiak gefällt. — In der durch Glühen des vanadinsauren Ammoniaks erhaltenen Vanadinsäure konnte nur eine Spur Kieselerde aufgefunden werden. — Die gelbe Flüssigkeit, nach der Abscheidung des Vanadins, wurde mit schweflichter Säure versetzt, und hierauf das Chromoxydul durch Kochen mit Kalihydrat niedergeschlagen. Durch das beschriebene Verfahren wurde zwar das Vanadin scharf von dem Chrom

getrennt; allein das später erhaltene Chromoxydul war etwas vanadinhaltig. Diese Erscheinung ist darin begründet, dafs das vanadinsaure Ammoniak in Salmiak nicht absolut unlöslich ist, und dafs man nicht vermeiden kann, dafs sich kleine Mengen davon beim Auswaschen desselben mit Alkohol auflösen. Nach mehreren erfolglosen Versuchen fand ich, dafs durch Schmelzen des fraglichen Productes mit Schwefelalkalien, das Vanadin auf das Vollständigste ausgezogen und vom Chrom getrennt wird, eine Methode, von der schon Berzelius bemerkt, dafs sie zur Analyse der Schwefelmetalle in Betracht gezogen zu werden verdiene. Es ist hierbei nur mäfsige Rothglühhitze nöthig, und die Schmelzung kann in abgesprengten Glaskolben oder Porcellantiegeln vorgenommen werden. — Durch Auskochen der geschmolzenen und darauf gepulverten Masse mit Wasser wurden tief braune Flüssigkeiten erhalten, aus denen Chlorwasserstoffsäure Schwefelvanadin, gemengt mit vielem Schwefel, niederschlug. — Durch Rösten dieses Niederschlags und Behandeln des schwarzen Rückstands mit Salpetersäure, erhielt man eine schöne *blaue* Auflösung von schwefelsaurem Vanadinoxyd, welche ganz rein, namentlich frei von Chrom war.

Einige Bemerkungen über diese leichte Ausziehungsmethode des Vanadins und Scheidung desselben vom Chrom werde ich mir später erlauben in diesem Journale mitzutheilen.

100 Th. dieses Eisenhohofenproducts wurden zerlegt in:

28,12	Schwefel
70,51	Eisen
0,85	Mangan
0,20	Kiesel
0,15	Vanadin
0,13	Chrom
Spur	Aluminium
99,96.	

In einem später erhaltenen Exemplare desselben, welches im Aeufseren, abgesehen von der Farbe, eine gewisse Achnlichkeit mit sehr zelligem, gefrischtem Eisen hatte, wurden gefunden:

26,18	Schwefel
72,16	Eisen
0,78	Mangan
0,30	Kiesel
0,17	Vanadin
0,15	Chrom
Spur	Aluminium und Kupfer
99,74.	

Bei einer dritten Schwefelbestimmung eines anderen Stücks dieser Masse wurden 25,82 Proc. Schwefel erhalten. Die äufsere, stellenweise blasige Rinde dieses Productes ist ärmer an Schwefel als der Kern, wahrscheinlich weil daraus ein Theil Schwefel während des Abstechens verbrannt ist. — Anlangend das Verhältnifs, in dem sich Schwefel und Eisen in diesem Producte befinden, so kommt der Schwefelgehalt desselben merkwürdigerweise dem des Freiberger Rohsteins von den Schmelzhütten sehr nahe. — Die Resultate vorstehender Analysen möchten es aber sehr wahrscheinlich machen, dafs dieses Verhältnifs kein constantes sey, auch entspricht der Schwefelgehalt keiner bekannten Schweflungsstufe des Eisens. Aus diesen Gründen, und da sich bei Behandlung dieses Productes mit Salpetersäure Schwefel in Substanz abscheidet, dürfte dasselbe wohl als *ein Gemenge verschiedener Schweflungsstufen* des Eisens, oder als ein inniges Gemisch von Eisen und Schwefelverbindungen desselben angesehen werden können, da sich bekanntlich das Eisen in den verschiedensten Verhältnissen mit Schwefeleisen vereinigt. — Hinsichtlich des Zustandes, in welchem das Vanadin in diesem Producte enthalten ist, vermuthe ich, dafs dasselbe darin als Metall enthalten sey, und zwar in dem

schwarzen Pulver, welches bei der Auflösung des Productes in Säuren zurückbleibt. Dieses schwarze Pulver enthält, aufser Vanadin, noch Eisen, Mangan, eine Spur Phosphor, Chrom und Kiesel. In den Auflösungen des Productes in Säuren war es nicht möglich, eine Spur von Vanadin aufzufinden.

So weit mir bekannt, ist bei Eisenhohöfen noch niemals die Erzeugung eines ähnlichen Products, und zwar nicht blofs als Seltenheit, sondern als currentes Product eines Hohofens beobachtet worden. — Nicht uninteressant ist die Erscheinung, dafs sich der Schwefel nicht gleichförmig in der ganzen Roheisenmasse vertheilt, sondern sich nur mit einer gewissen Menge Eisen zu einem Producte verbindet, das, als specifisch leichter als das Roheisen, dieses ähnlich einer Schlacke bedeckt. Nach meinem unmafsgeblichen Dafürhalten erklärt sich diese Erscheinung, wenn man annimmt, dafs das aus seinen Erzen reducirte metallische Eisen, so wie es einmal eine gewisse Menge Kohlenstoff aufgenommen hat, keine oder nur eine sehr schwache Affinität zu dem Schwefel und zu Schwefelmetallen besitzt. Durch Aufnahme von Kohlenstoff wird das metallische Eisen gegen Aufnahme von Schwefel geschützt und Schwefeleisen und Kohlenstoffeisen stofsen sich, wie ich vermuthe, bei dem Schmelzen gegenseitig ab, denn das untersuchte Schwefeleisen enthält keine Spur Kohlenstoff, und das gleichzeitig damit erzeugte graue Roheisen, nach einer angestellten Analyse, nur 0,06 Proc. Schwefel [1]).

Für die obige Ansicht sprechen auch Versuche von Hrn. Karsten, nach denen Schwefel den Kohlenstoff aus Roheisen (Spiegeleisen) bei dem Zusammenschmel-

1) Diese Beobachtung dürfte beweisen, dafs aus schwefelhaltigen Eisenerzen und schwefelhaltigem Kok unter gewissen Umständen dennoch ein *schwefelarmes Roheisen* producirt werden kann, ein Gegenstand, der zu weiteren Beobachtungen und Versuchen auffordert. *K.*

zen (als rufsartigen Körper), aber nicht umgekehrt der Kohlenstoff den Schwefel aus Roheisen abzuscheiden vermag.

Auch das mit dem untersuchten Producte zugleich erzeugte Roheisen, sowohl eine graue als weifse Abänderung, enthielten Vanadin und Spuren von Chrom.

Das Vanadin läfst sich daraus leicht ausziehen, wenn man den schwarzen Körper, der bei Auflösung des Roheisens in verdünnter Chlorwasserstoffsäure zurückbleibt, nach dem Abbrennen der Kohle mit 3 Th. Salpeter und 1½ Th. Schwefel schmilzt. — Durch Auslaugen der geschmolzenen Masse erhält man eine braune Flüssigkeit, aus welcher Säuren Schwefelvanadin, gemengt mit Schwefel und etwas Kieselerde, fällen. — Das Chrom bleibt bei diesem Versuche in dem im Wasser unlöslichen Rückstande.

Auch die zum Theil *blau* geaderten Eisenhohofenschlacken von der Friedrich-Augusthütte enthalten Vanadin, wiewohl in sehr geringer Menge.

Nachdem durch die vorstehenden Versuche nachgewiesen worden war, dafs alle Producte von dem Eisenhohofen des genannten Eisenhüttenwerkes *Vanadin* enthalten, suchte ich die Quelle desselben auf. Nach manchen vergeblichen Versuchen mit den mannigfachen Eisenerzen (Magneteisensteinen, Brauneisensteinen, Sphärosideriten u. s. w.), welche dieses Werk verarbeitet, ergab sich, dafs dieses bis jetzt so seltene Metall in einem armen Eisenerze von Maxen bei Pirna — welchen man als einen mit Eisenoxyd durchdrungenen Thonschiefer ansehen kann, — enthalten ist.

X. *Untersuchung des Feldspathporphyrs aus der Freiberger Gegend; von Carl Kersten.*

Das Interesse, welches in der neueren Zeit die hiesige Porphyrbildung, namentlich durch die geognostischen Untersuchungen des Hrn. Bergraths Freiherrn von Beust, erregt hat, und der Wunsch Mehrerer, die chemische Zusammensetzung dieses Porphyrs kennen zu lernen, sind die Motiven zu nachstehender Mittheilung. — Zu der Analyse wurden mehrere faustgrofse, möglichst quarzfreie Stücken Porphyr von dem Gange unweit der Muldner Hütten bei Freiberg gewählt, in welchem ein Steinbruch für den Chausseebau (wozu dieses Gestein ein vortreffliches Material ist) betrieben wird. Diese wurden zusammengepocht, die Quarzkörner ausgelesen, dann feingerieben, worauf man von dem gemengten Pulver eine kleine Parthie zu der Analyse nahm. — Die Grundmasse dieses Porphyrs besteht bekanntlich aus sehr feinkörnigem, beinahe dichtem, sehr festem Feldspathe, meistens von einer zwischen Perlgrau und Fleischroth stehenden Farbe. In der Nähe von Erzgängen, z. B. bei der Grube Himmelfahrt, geht diese Farbe öfter in's Graue und Grünliche über. In dieser Grundmasse liegen farblose und durchsichtige Quarzkrystalle, meistens von Hirsegröfse, ferner porphyrartig eingewachsene Parthien von derbem, frischem, stark glänzendem Feldspathe von fleischrother Farbe, welche beide Mineralien sich wahrscheinlich aus der feurig flüssigen Porphyrmasse während ihrer langsamen Erstarrung ähnlich wie die krystallinischen Gebilde aus Schlacken und Gläsern ausgeschieden haben.

Auch findet sich darin Schwefelkies sehr fein eingesprengt. Auf den Ablösungen und Klüften dieses Porphyrs bemerkt man öfters kleine Parthien eines berg- und

ölgrünen, etwas fettigen Fossils, welches Hr. Berghauptmann Freiesleben in seiner Oryctographie von Sachsen anhangsweise bei dem Pinguit aufführt [1]).

Um darüber Gewifsheit zu erlangen, ob der Feldspathporphyr in Wasser auflösliche Substanzen enthalte, wurde ein halbes Pfund mit destillirtem Wasser digerirt. Dasselbe hinterliefs, nach dem Verdunsten in einer Platinschale, nur einen schwachen blafsgelben Ring. Dieser verschwand auf Zusatz von Wasser, und in der Auflösung zeigte sich eine Spur von schwefelsaurem Eisenoxydul. Andere Salze, namentlich Alkalisalze, konnten nicht aufgefunden werden. — Die quantitative Ermittlung der Bestandtheile des fraglichen Gesteines geschah einmal durch Schmelzen desselben mit kohlensaurem Natron, das zweite Mal, zur Bestimmung des Alkaligehalts, durch Schmelzen mit kohlensaurem Baryt, unter den von Abich angegebenen Vorsichtsmafsregeln. — 100 Theile des Feldspathporphyrs wurden zusammengesetzt gefunden aus:

68,56	Kieselerde
15,30	Thonerde
7,50	Kali
2,62	Natron
4,25	Eisenoxyd
0,50	Kalkerde
0,20	Talkerde
Spur	Schwefelsäure und Manganoxyd
98,93.	

Der Natrongehalt dieses Feldspathporphyrs giebt sich schon vor dem Löthrohre zu erkennen, überhaupt habe ich, bei Gelegenheit der Untersuchung mehrerer Feldspathabänderungen, oder, wenn man will, Specien aus dem Gneuse der Umgebung Freibergs, die Beobachtung

1) A. a. O. Heft 5 S. 176.

gemacht, dafs diese Feldspäthe neben dem Kali nicht unbedeutende Mengen Natron enthalten.

Dieser Feldspathporphyr wird, wenigstens an dem oben genannten Punkte — durch Einwirkung der Atmosphärilien aufserordentlich schwer zersetzt und widersteht der Verwitterung; dagegen findet man, dafs er in der Nähe von Erzgängen verändert ist, eine grünliche Farbe zeigt und bisweilen mit einer dem Steinmarke ähnlichen Substanz innig gemengt zu seyn scheint. Um zu erfahren, ob und in wiefern dieser grünliche Porphyr von dem untersuchten fleischrothen Porphyr aus einiger Entfernung von den Erzgängen in seiner chemischen Mischung abweiche, wurde derselbe einer Untersuchung unterworfen. — Hierbei ergab sich, dafs der grüne Porphyr wirklich mit einem etwas eisenhaltigen Thonerdesilicat gemengt ist. Dieses läfst sich durch abwechselndes Behandeln des Porphyrs mit Schwefelsäure und Kalilauge von der Porphyrmasse trennen. Hiernach möchte man wohl der Ansicht beistimmen, dafs der fleischrothe Porphyr in der Nähe der Erzgänge theilweise wirklich eine Entmischung und Zersetzung erlitten habe, wobei eine gewisse Menge Kieselerde und Kali abgeschieden wurde.

XI. *Untersuchung eines quecksilberhaltigen Fahlerzes von Val di Castello in Toscana; von C. Kersten.*

Vor einem Jahre wurde mir von Hrn. Consul Haehner in Livorno bei seiner Anwesenheit in Freiberg ein Stück Fahlerz von Val di Castello bei Pietra Santa zur Untersuchung gegeben. — Dieses Erz wird, einer gefälligen Mittheilung des Hrn. Berggeschwornen Haupt zufolge, auf der Grube Guglielmo gewonnen, und kommt

dort auf Gängen in Kalkstein vor, deren mehrere parallel über das Arginathal in einer Entfernung von $\frac{3}{8}$ Stunde, zwischen Stunde 11 bis 12 streichen, wobei sie stark, bis 90°, einfallen. Die Mächtigkeit der Gänge ist sehr verschieden, von der Kluft bis 0,4 Lachter. Die Gangarten sind Kalkspath, Schwerspath und Quarz. — Mit diesem Erze wurden zu gedachter Zeit, nach Bestimmung des Kupfer- und Silbergehalts, nur einige qualitative Versuche angestellt, bei denen ich indessen das unerwartete Resultat erhielt, dafs das Erz, mit Soda gemengt, bei starkem Erhitzen im Glaskölbchen gegen 2 Proc. Quecksilber ausgiebt. — Da Hr. Prof. H. Rose im 1. St. des LVIII. Bds. dieser Annalen, die von Hrn. Scheidhauer unternommene Analyse des quecksilberhaltigen Fahlerzes von Kotterbach (und Szlocomka in der Zipser Gespannschaft unweit Schmölnitz, womit bereits Versuche im Grofsen auf Quecksilbergewinnung bei der Waldbürgerschen Georgihütte angestellt worden sind) mittheilt, so schien es nicht ganz uninteressant zu erfahren, in wie weit diese Abänderungen quecksilberhaltigen Fahlerzes in ihrer chemischen Mischung übereinstimmten, und ich unternahm daher die quantitative Analyse der genannten Abänderung.

Das Fahlerz von der Grube Guglielmo bei Val di Castello gehörte zu der Varietät der Fahlerze, welche man Schwarzerze nennt. Es besitzt eine eisenschwarze Farbe, ist im Striche dunkelrothbraun, derb, ohne Spuren von Spaltbarkeit, unvollkommen muschlig im Bruche, etwas spröde und stark glänzend. Sein spec. Gew. ist =5,092. Dieses Fahlerz giebt, im Glaskolben für sich allein erhitzt, eine geringe Menge eines bräunlichrothen Sublimats; mengt man es aber zuvor mit Soda, so sublimirt sich metallisches Quecksilber. Bei dem Erhitzen in einer an beiden Enden offenen Röhre verflüchtigen sich Antimonoxyd und schweflichte Säure. — Auf Kohle schmilzt das Erz leicht. Zunächst der Probe bil-

det sich ein in der Wärme blafsgelber, erkaltet weifser Beschlag. War die Kohle vor dem Versuche mit Kobaltsolution benetzt worden, so erscheint dieser Beschlag nach dem Erkalten grün. In weiterer Entfernung von der Probe entsteht ein starker Antimonbeschlag. Bei dem Schmelzen des Erzes mit Soda auf Kohle ist kein Geruch nach Arsenik wahrzunehmen, ferner, so wie bei dem vorigen Versuche, kein Beschlag von Blei. — Von Königswasser wird das Erz zwar leicht angegriffen; allein auch bei Zusatz rauchender Salpetersäure geht die vollständige Zersetzung nur langsam von Statten. — Es wurden mit diesem Erze zwei Analysen angestellt; die eine durch trocknes Chlorgas, die andere durch Zersetzung des Minerals mittelst Königswassers. — Hierbei wurden aber nur Kupfer, Zink, Eisen und Schwefel bestimmt. Bei der ersten Analyse befolgte ich das von Hrn. Rose a. a. O. angegebene Verfahren. Die Zersetzung des zum feinsten Pulver zerriebenen Minerals bewerkstelligte sich leicht und schnell, und, ungeachtet die Glaskugel nicht stark erhitzt wurde, destillirte alles Zink und Quecksilber in die Vorlage, worin sich mit Chlorwasserstoffsäure und Weinsteinsäure versetztes Wasser befand, über.

Nach Abscheidung des Schwefels durch Chlorbaryum u. s. w. wurde das Schwefelantimon von den basischen Schwefelmetallen durch Schwefelammonium geschieden. Letztere wurden sodann in Königswasser gelöst und aus der Auflösung des Quecksilbers durch einen Strom Schwefelwasserstoffgas niedergeschlagen. Da die Menge des Niederschlags sehr gering war, und demselben nur äufserst wenig Schwefel mechanisch beigemengt seyn konnte, da das Erz nur sehr wenig Eisen enthält, so bestimmte ich aus dem erhaltenen Schwefelquecksilber im Maximo sogleich das Quecksilber. Aus der schwefelammoniumhaltigen Flüssigkeit wurde das Antimon durch sehr diluirte Chlorwasserstoffsäure gefällt und sodann reducirt. — Der grünlichbraune Rückstand in der Glaskugel wurde

in verdünnter Chlorwasserstoffsäure aufgenommen, wobei ein wenig Chlorsilber und einige Quarzkörnchen zurückblieben. — Die Auflösung enthielt kein Blei, sondern blofs Kupfer, welches durch Kalihydrat in der Wärme gefällt wurde.

Es wurden erhalten bei der Analyse:

	1) Durch Chlorgas.	2) Durch Königswasser.
Antimon	27,47	
Zink	6,24	5,90
Eisen	1,93	1,89
Quecksilber	2,70	
Kupfer	35,90	35,70
Silber	0,33	
Schwefel	23,40	24,95
	97,97	
Quarz und Verlust	2,13	
	100,00.	

Nach dem Mittel beider Analysen ist die Zusammensetzung des Fahlerzes von Val di Castello nachstehende:

Antimon	27,47
Zink	6,05
Eisen	1,89
Quecksilber	2,70
Kupfer	35,80
Silber	0,33
Schwefel	24,17
	98,41.

Bei einer Vergleichung dieser Resultate mit denen, welche die Analyse des ungarischen quecksilberhaltigen Fahlerzes Hrn. Scheidhauer lieferte, findet man, dafs das Fahlerz aus Toscana sich von jenem vorzüglich dadurch unterscheidet, 1) dafs es kein Arsenik und keine Spur Blei, ferner 2) eine geringere Menge Quecksilber

und Eisen, dagegen, 3) mehr Antimon, Zink und Silber enthält.

Der Schwefel- und Kupfergehalt ist in beiden Fahlerzen fast gleich.

Anlangend die Frage, zu welcher Gruppe von Schwefelmetallen, nach der von Hrn. Rose für die Zusammensetzung der Fahlerze aufgestellten Formel, das Schwefelquecksilber gehöre, so entspricht die bei vorstehender Analyse erhaltene Schwefelmenge der Annahme von H. Rose, dafs dasselbe in den quecksilberhaltigen Fahlerzen als $\overset{\prime}{Hg}$, und nicht als $\overset{\prime}{\text{H}\!\!\!\!-\!g}$ enthalten sey. Es bedürfen nämlich:

27,47 Antimon	um $\overset{\prime\prime\prime}{Sb}$ zu bilden	10,278 Schwefel		
35,80 Kupfer	- $\overset{\prime}{\text{C}\!\!\!-\!u}$ - -	9,097	-	
0,33 Silber	- $\overset{\prime}{Ag}$ - -	0,048		
6,05 Zink	- $\overset{\prime}{Zn}$ - -	3,018		
1,91 Eisen	- $\overset{\prime}{Fe}$ - -	1,132		
2,70 Quecksilber	- $\overset{\prime}{Hg}$ - -	0,423		

Es verhalten sich daher die Schwefelmengen von $\overset{\prime\prime\prime}{R}$, $\overset{\prime}{R}$ und $\overset{\prime}{\text{R}\!\!\!\!-}$ wie 10,278 : 4,573 : 9,145, also nahe wie 9 : 4 : 8, wie die für die Zusammensetzung der Fahlerze von H. Rose entworfene Formel verlangt. — Abgesehen von dem Quecksilbergehalte kommt die Mischung des untersuchten Fahlerzes nahe mit der des von H. Rose analysirten Fahlerzes von der Grube Zilla bei Clausthal überein [1]).

1) Vergl. Rammelsberg, Handwörterb. 1. Abth. S. 224.

XII. *Einfacher Aspirator und Gay-Lussac's Instrument, um den Druck von gemischten Gasen und Dämpfen zu bestimmen; von Dr. Mohr.*

Der zuerst von Brunner [1]) angegebene, dann von von Dr. Abendroth [2]) und Bolley [3]) verbesserte Umkehrungsaspirator ist zwar ein sehr brauchbares aber auch complicirtes Instrument geworden, so dafs er, bei der Schwierigkeit seiner Ausführung im Ganzen wohl selten in Anwendung kommen dürfte. Aufserdem bedarf es bei jedem Wechsel der Stellung eines oder mehrerer Hähne, und der Auslösung und Befestigung gewisser Theile. Obgleich diefs ohne besondere Erheblichkeit ist, so hat der nun zu beschreibende Aspirator die grofsen Vorzüge, dafs er bei einer sehr einfachen, durch jeden Spengler darzustellenden Form, bei jedem Umkehren keiner andern Handhabung bedarf, als dafs man ein mehre Pfunde schweres Gewicht einen Fufs hoch hebt.

Die Zeichnungen, Fig. 4 und 5 Taf. I, geben für sich schon die nöthige Auskunft zum Verständnifs.

a ist das untere mit Wasser gefüllte Gefäfs, welches in Fig. 2 um eine halbe Drehung verschieden gegen Fig. 2 allein dargestellt ist. In ihm ist die Röhre, durch welche das Gas eingesaugt wird, angebracht. Dieselbe hat aufser einem Hahn, der übrigens nur zum Reguliren der Stärke der Aspiration dient, und also auch principmäfsig wegbleiben könnte, wenn man das Ziehgewicht *g* veränderlich machen wollte.

Bei *b* (Fig. 5) ist eine durch einen Kork verschliefs-

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XXXVIII S. 264.

2) Ebend. Bd. LIII S. 617.

3) Annalen der Chemie und Pharmacie, XXXXI. S. 322.

bare Oeffnung angebracht, damit man die Röhre leicht leer machen kann, wenn sie einmal durch die innere Oeffnung sich mit Wasser gefüllt haben sollte. Aeufserlich sind noch die Bügel bei *c* angebracht, in denen die Holzleisten stehen, welche die Rollen tragen.

Der eigentliche Gasbehälter *d*, unten offen, oben mit einem Wasserventile *e* versehen, wird durch das starke Gewicht *g* immer aufwärts gezogen, wodurch in seinem Innern eine Druckverminderung entsteht, vermöge deren die Aspiration stattfindet. Die gebogene Röhre *ee* ist zwei Zoll weit, um schnell die im Behälter enthaltene Luft entleeren zu können, wenn das Gewicht *g* gehoben wird, und nun der Behälter durch sein eigenes Gewicht herabsinkt. Das oben auf dem Behälter befindliche Wasser schliefst das Wasserventil, dafs beim Ansaugen hier keine Luft hinein kann.

Die in Fig. 5 *f*, durch einen Kork an den Hahn *h* befestigte kleine Flasche, läfst Luft mit schwachem Druck hinein, aber keine hinaus.

An die Oeffnung *i* (Fig. 5) wird der Apparat angebunden, durch den hindurchgesaugt werden soll.

Hebt man das Gewicht *g* auf, so sinkt der Gasbehälter durch sein eigenes Gewicht und entleert seine Luft durch *e*, während nichts in den eigentlichen Apparat hinein kann, da an dieser Seite das Wasserventil der Flasche *f* geschlossen ist. Läfst man das Gewicht *g* wieder wirken, so steigt der Gasbehälter in die Höhe und saugt ein ihm gleiches Volum an. In der Flasche *f* (Fig. 2) sieht man an der Stärke der durchgehenden Blasen die Stärke des Stroms, den man durch den Hahn *h* regulirt. Der Apparat hat sich in der Anwendung sehr gut bewährt.

Der bekannte Gay-Lussac'sche Apparat läfst sich, ohne Verlust irgend einer seiner Eigenschaften, ganz aus Glasröhren und Kork darstellen.

Fig. 6 Taf. I stellt den ganzen Apparat, Fig. 7 den Kork mit seinen beiden kleinen Röhren in beinahe natürlicher Gröfse dar.

Die Hauptröhre *a* ist nach beliebigem Volum graduirt, und am offnen Ende rundlich angeschmolzen, damit sie den Kork nicht schneide. Dieser selbst mufs von untadelhafter Güte seyn, und mit starker Reibung in der Glasröhre festsitzen. Er hat drei Durchbohrungen, eine weitere für die umgebogene Quecksilberröhre, worin die Zunahme des Druckes gemessen wird, und zwei für die beiden andern Röhren, in Fig. 7 Taf. I besonders dargestellt, von geringerem Durchmesser.

Diese beiden Röhrchen, oben und unten mit rund angeschmolzenen Rändern, haben folgende Construction. Die erste *b* dient zum Herauslassen des Quecksilbers. Ein Stück Stahldraht, oder von einer Stricknadel, wird durch einen dünnen Kork gesteckt, durchgeschoben, heifs mit Schellack bestrichen, und in den Kork festgekittet. Dieser Kork wird nun bis auf den Draht konisch zugeschnitten und gefeilt, so dafs er auf dem Ende der Röhre *b* ein Ventil bildet. An sein unteres Ende wird ein Schellackknöpfchen angeschmolzen.

In die Röhre *c* wird ein ähnliches Drahtventilchen eingesetzt, nur dafs dieses am unteren Ende bei *e* noch einen mit sanfter Reibung schliefsenden Kork trägt.

In diese Röhre kommt die verdampfende Flüssigkeit, Aether, Schwefelkohlenstoff, Weingeist u. s. w. Der obere Stopfen bei *c* ist auf den Draht festgekittet.

Beim Gebrauch wird nun also verfahren:

Man drehe den Kork in Fig. 7, worin denn auch die hier nicht gezeichnete lange Röhre steckt, verkehrt um, setze das Korkventil bei *d* fest in die Röhre *c*, schiebe den Kork bei *e* bis an das Schellackknöpfchen, und fülle nun die Röhre *c* mit der Flüssigkeit, worauf sie durch den aufzuschiebenden Kork *e* verschlossen wird.

Nun fülle man die Röhre *a* halb mit Quecksilber,

setze den Kork mit den drei Röhren hinein und drehe das Ganze um. Nachdem man den Apparat in ein Stativ zwischen Korke eingeklemmt und senkrecht gestellt hat, läfst man entweder Quecksilber herauslaufen, indem man das Ventil *b* leise lüftet, oder giefst Quecksilber in die lange Röhre ein, bis innen und aufsen gleicher Druck ist, d. h. bis das Quecksilber in der dicken und dünnen Röhre gleich hoch steht. Nun wird die Flüssigkeit dadurch hinzugelassen, dafs man den Draht in *c* hinaufstöfst; es öffnet sich alsdann die Röhre bei *d*, Quecksilber dringt hinein und die Flüssigkeit steigt hinauf. Bei *e* bleibt die Röhre geschlossen, weil der Draht mit Reibung hindurchgeht.

Der Druck in der Röhre *a* nimmt nun um die Spannung des Dampfes zu; giefst man Quecksilber in die lange Röhre, und zwängt Dampf und Gas auf das frühere Volum zusammen, so giebt der Niveauunterschied in beiden Röhren die Spannung des Dampfes allein. Läfst man nun durch das Ventil *b* so viel Quecksilber abfliefsen, dafs der innere Druck wieder gleich dem äufseren wird, so giebt die Volumzunahme in *a* die Expansion des Dampfes mit der Luft, zwischen welchen das bekannte Verhältnifs stattfindet.

XIII. *Gasbehälter und Gasmesser; von Dr. Mohr.*

Der im ersten Stücke des LVIII. Bandes dieser Annalen, S. 169, beschriebene Gasbehälter erinnert mich an eine ähnliche, aber viel vollständigere Form des Apparats, deren ich mich schon seit vielen Jahren zum Gasauffangen und besonders zum genauesten Messen bediene.

Zuerst wandte ich die mit drei Hälsen versehene

Woulf'sche Flasche an, von denen die Röhre des einen Halses bestimmt ist, das Gas hineinzuführen, die andere das verdrängte Wasser abzuführen. Der Unterschied von dem Deville'schen Gasbehälter bestand nur darin, daſs die das Wasser abführende Röhre von Blei heberförmig vom inneren Boden der Flasche bis auf dieselbe Tiefe nach auſsen ging, und an ihrem Ende mit einem ordinären messingenen Hahn versehen war (Fig. 8 Taf. I).

Diese Vorrichtung hatte den Vortheil, daſs sie beständig zu allen Arten pneumatischer Versuche bereit war, und keine vorübergehende Veränderung bedurfte. Wurde zu dem oberen Hahn *a* Gas hineingelassen, so wurde der untere Hahn *b* so stark geöffnet, daſs das ausflieſsende Wasser gerade dem eindringenden Gase entsprach. Dieſs konnte man an dem Wasserstand der mittleren Röhre sehr scharf erkennen, denn lief zu viel Wasser bei *b* ab, so sank das Wasser in der mittleren Röhre unter das Niveau des Wassers in der Flasche, und umgekehrt.

Der Fehler dieser Construction bestand darin, daſs der Gasbehälter einer beständigen Aufmerksamkeit bedurfte, damit bei zunehmender Gasentwicklung weder der Druck zu hoch stiege, noch, bei abnehmender, atmosphärische Luft durch die mittlere Röhre eingeschlürft werden könnte.

Ich versuchte demnach eine andere Construction, wobei das ausflieſsende Wasser sich von selbst regulirte, welche mir in der folgenden Art vollkommen gelungen ist.

In eine Glasflasche mit einem Halse und von dikkem Glase wird nahe am Boden seitlich ein etwa $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ Zoll weites Loch hineingebohrt, wenn dieselbe nicht schon mit einem Tubulus versehen ist. In diese Oeffnung paſst ein Kork durch starken Druck, der eine an beiden Enden offene Glasröhre enthält, wie sie aus Fig. 10 Taf. I zu ersehen ist. Diese Glasröhre geht mit etwas Fett in dem Korke und ihr oberes Ausfluſsende läſst sich im

Kreis leicht hoch und niedrig stellen Fig. 9 Taf. I. Die Röhre mufs sich im Korke drehen, aber nicht der Kork in der Röhre.

Die ganze Röhre ist in ihrem geraden Theile so lang als die Flasche hoch ist. Auf den Hals der Flasche pafst ein doppelt durchbohrter Kork, in dem die Wasserzuleitungsröhre und die Gasröhre angebracht sind. Alles schliefst luftdicht.

Soll dieser Gasmesser gebraucht werden, so wird er zuerst mit einer Flüssigkeit gefüllt, indem man Wasser durch *d* eingiefst; die verdrängte Luft entweicht durch *e*.

Die Ausflufsröhre *f* steht senkrecht, und der Gasbehälter ist gefüllt, wenn Wasser aus der Röhre *f* ausfliefst. Nun wird der Apparat, aus dem das Gas entwickelt und gemessen werden soll, bei *e* angebunden und das Ganze auf luftdichten Schlufs probirt. Man drückt zu diesem Ende die Ausflufsröhre bis auf die Hälfte der Höhe der Flasche hinab, wobei etwas Wasser ausfliefst, und zwar sowohl durch Ausdehnung der im Entwicklungsapparat enthaltenen Luft, als auch weil das Wasser in der Röhre *d* immer die Höhe der Ausflufsmündung der Röhre *f* annimmt, da beide denselben atmosphärischen Druck haben. Wenn der ganze Apparat luftdicht ist, so hört der Ausflufs des Wassers plötzlich auf; ist aber die geringste Undichtheit vorhanden, so stellt sich ein mehr oder minder starkes Fliefsen oder Tröpfeln ein, was nicht aufhört. Die Gründe davon sind einleuchtend; genug der Apparat bietet eine ungemein scharfe Probe des luftdichten Verschlusses dar.

Nun wird die Gasentwicklung vorgenommen, sey es durch Erhitzen oder Vermischen von Flüssigkeiten. Das verdrängte Wasser fliefst aus der Röhre *f* aus und wird sorgfältig aufgefangen. Von Zeit zu Zeit drückt man die Röhre *f* etwas tiefer, so dafs die innere Spannung ziemlich nahe gleich der äufseren gehalten wird, wenn man die Ausflufsöffnung auf dem Niveau des Wasserspiegels

hält. Hoher Druck kann nicht entstehen, und Einschlürfen von Luft ist unmöglich. Wenn die Gasentwicklung beendigt ist, so könnte durch die Abkühlung des Apparats im Innern ein verminderter Druck entstehen; man wird alsdann *von dem ausgeflossenen* Wasser etwas in die Röhre *d* zurückgiefsen, bis, bei vollkommen hergestellter Temperatur, die Ausflufsöffnung von *f*, und der Wasserstand in *d* und in der Flasche genau eine Linie machen; das ausgeflossene Wasser giebt genau das Volum des entwickelten Gases, nach den gehörigen Correctionen der Wärme, Feuchtigkeit und des Barometers, wenn man erst die kleine Menge davon abgezogen hat, die aus der Röhre *d* herrührt. Zu diesem Ende verwahre man das von dieser Röhre abgeschnittene Ende, und fülle es aus dem ausgeflossenen Wasser so weit, als das Wasser überhaupt in der Flasche (oder Röhre *d*) gesunken ist. Die Röhre *f* bleibt vor und nach dem Versuche gleich voll. Es versteht sich von selbst, dafs auch die Flasche nicht ganz voll zu seyn braucht, wenn man Gase nur mifst und nicht rein aufsammeln will.

Die Empfindlichkeit und Genauigkeit des Apparats ist ungemein grofs. Wenn die Flasche Luft enthält und die Röhre *f* randvoll steht, so braucht man nur mit einem Finger die Flasche zu berühren, und es fliefsen sogleich einige Tropfen Wasser aus. Die Schärfe der Spannungsmessung und also der Messung überhaupt, beruht auf dem Umstande, dafs der Wasserstand in der Röhre *d* inmitten einer horizontalen Wasserfläche mit aufserordentlicher Schärfe erkannt und beliebig durch Senken der Röhre *f* oder durch Zurückgiefsen von dem zuviel ausgeflossenen Wasser regulirt werden kann.

Zu genauen Messungen kann man das ausgeflossene Wasser in dem vorher abgewogenen Auffangungsgefäfs nach Grammen auswägen und darnach das Volum in Kubikcentimetern bestimmen.

Als Flüssigkeit läfst sich natürlich auch Quecksilber

anwenden, wobei dieser Apparat den Vortheil gewährt, daſs man ein dem vorhandenen Quecksilber fast ganz gleiches Volum Gas messen kann, da hingegen bei den gewöhnlichen Quecksilberwannen das meiste Quecksilber in der Wanne selbst nutzlos verbleiben oder wenigstens darin seyn muſs, um die Cylinder gefüllt aufstellen zu können.

Als Flüssigkeiten, die wenig Gase absorbiren, kann man concentrirte Lösungen von Chlorcalcium, schwefelsaurer Bittererde oder Zinkoxyd, so wie Chlorzink anwenden. Indem man ihr specifisches Gewicht ermittelt und die ausgeflossene Menge der Flüssigkeit durch dasselbe dividirt, erhält man das Gewicht der Gramme Wasser oder der Kubikcentimeter in Volum.

Der Apparat ist zu einer groſsen Anzahl von verschiedenartigen Versuchen zu gebrauchen, zum Beispiel zur Bestimmung des Volums von Sauerstoff, welches sich aus chlorsaurem Kali, Quecksilberoxyd, Bleihyperoxyd und ähnlichen Körpern entwickeln läſst. Man befestige nur die passenden Glühgefäſse luftdicht an die Röhre *e* (Fig. 9 Taf. I) und bewirke die Zersetzung durch Hitze. Indem man zugleich den Gewichtsverlust des geglühten Apparats und das Volum des entwickelten Gases erhält, hat man alle Data zur Bestimmung des specifischen Gewichts des Gases selbst.

Bestimmung der Kohlensäure in festen Körpern und Mineralwässern. Man befestige den Apparat, Fig. 11 Taf. I, an die Röhre *e*. Die Glasröhre *g* enthält die gewogene Kohlensäure-Verbindung, und der Kautschuckbeutel *g* enthält verdünnte Schwefelsäure. Wenn alles verschlossen ist, presse man die Schwefelsäure durch Druck des Kautschuckbeutels in die Röhre *g*, die man zuletzt auch erwärmen kann. Zur Bestimmung der Kohlensäure von Mineralwässern fällt man diese vollständig mit einer Auflösung von Chlorbaryum, die mit Ammoniak versetzt ist, und bringt den ausgewaschenen Nie-

derschlag sammt Filtrum in die Röhre *g*. Man erhält das Volum des darin enthaltenen kohlensauren Gases als ausgeflossenes Wasser, demnach direct vergleichbar in Procenten mit dem Mineralwasser selbst. Zu diesen Versuchen eignet sich der Apparat ganz vortrefflich. Kocht man nun eine andere Portion des Mineralwassers an freier Luft oder im luftleeren Raum bis zur Zerstörung der Bicarbonate, fällt darauf mit Chlorbaryum oder Chlorcalcium, so giebt der Niederschlag, im Apparate behandelt, die gebundene Kohlensäure, welche von jener ganzen Summe abgezogen, die freie Kohlensäure als Rest läfst.

Bringt man an die Röhre *e* einen Hahn an, so hat man einen zu allen Versuchen brauchbaren Gasbehälter, der viel wohlfeiler und luftdichter ist als ein metallener. Man kann jede grofse einhalsige Flasche in dieser Art in einen Gasbehälter resp. Gasmesser verwandeln.

Drückt man die Röhre *f* ganz hinab, nachdem man *d* vorher verstopft hat, so ist der Apparat ein Aspirator nach Brunner's Methode; das durchgesaugte Gasvolum mifst sich im ausgeflossenen Wasser, nachdem man vorher durch Heben der Röhre *f* das Ausfliefsen unterbrochen hat. Die Bestimmung der atmosphärischen Kohlensäure geschieht leicht in dieser Art nach Brunner's Vorgang; eben so kann man atmosphärische Luft durch Gartengrund, feuchte Holzsägespäne, venöses Blut ziehen, um die losgerissene oder gebildete Kohlensäure nachzuweisen. Man läfst die bereits durchgesaugte Luft, ehe sie in den Gasmesser tritt, vorher durch Kalkwasser, Barytwasser oder eine ähnliche passende Flüssigkeit circuliren.

XIV.

XIV. *Beschreibung eines verbesserten Voltagometers; von M. H. Jacobi.*

(Aus den *Bullet. d. St. Petersb. Acad. T. X No.* 18.)

In der Sitzung vom 3. September v. J. hatte ich der Academie die Beschreibung mehrerer elektromagnetischen Apparate mitgetheilt, und unter andern auch die eines Regulators mit festem Leitungswiderstande [1]). Von diesem Apparate, dem ich hiemit den Namen *Voltagometer* (von *ἄγειν*, führen, leiten) geben will, und dessen Brauchbarkeit sich durch mehrere, damals mitgetheilte Messungen erwiesen hatte, überreiche ich der Academie eine neue Zeichnung nach einer von den HH. Lenz und Nervander gemachten Verbesserung. Es hatten sich bei dem älteren Apparate einige Nachtheile und Unbequemlichkeiten herausgestellt, welche bei dieser neuen Construction vermieden worden sind. Bei diesem Instrumente, von welchem die Fig. 1 Taf. I den Grundrifs, Fig. 2 die Längenansicht, und Fig. 3 die Frontansicht giebt, ist der Draht auf einem, mit flachen Schraubengängen versehenen, genau abgedrehten Marmorcylinder, *A*, *B*, *C*, *D*, fest aufgewickelt. Das eine Ende des Drahtes ist mit der Messingaxe dieses Cylinders, das andere Ende mit ihm selbst verbunden. Die Axe *E*, *F* ist auf beiden Seiten um so viel verlängert als die Länge des Cylinders beträgt. Das eine Ende hat ein genau eingeschnittenes, mit den Windungen des Cylinders übereinstimmendes Schraubengewinde, nd uläuft in dem Lager *G*, welches eine aufgeschnittene Schraubenmutter trägt, die, um das Auslaufen zu vermeiden, durch eine Schraube *a* angezogen werden kann. Das andere Ende der Axe ist glatt abgedreht, und läuft mit harter Reibung in dem ebenfalls aufgeschnittenen und federnden

1) Dies. Annalen, Bd. LIV S. 340.

Lager *H*. An einem Ende der Axe befindet sich eine Kurbel *I*, am andern Ende kann eine, mit einem Universalgelenke versehene lange Stange angesetzt werden, damit das Instrument von dem Beobachter unmittelbar aus der Ferne gehandhabt werden könne. Dieses ist nämlich nöthig, um jede directe Einwirkung der Spiralwindungen auf die Bussole zu vermeiden. *K*, *L* ist eine mit den Schraubengängen übereinstimmend getheilte und parallel mit der Axe des Cylinders aufgestellte Skale; *M*, *N* eine in 100 Theile getheilte, auf der Axe befestigte Scheibe, die scharf abgeschrägt ist und die Skale beinah tangirt, um jede Parallaxe zu vermeiden. Auf diese Weise läuft bei Umdrehung der Axe die Scheibe längs der Skale fort, so dafs man $\frac{1}{100}$ der Windung ablesen und noch $\frac{1}{1000}$ derselben bequem schätzen kann. Der Strom wird dem Drahte durch die Rolle *o*, die mit einer flachen Kehle versehen und mit einem Gewichte *P* beschwert ist, zugeleitet. Ihre Axe läuft in den Pfannenlägern *b*, *c*, der Hebel *de*, an dessen gabelförmigem Ende letztere befestigt sind, aber in Spitzen, die genau ajustirt werden können. *f* ist eine Schraubenklemme zur Befestigung eines Leitungsdrahtes. Ein anderer Leitungsdraht kann an der Schraubenklemme *g* befestigt werden, die mit einem Ansatze in einem im Bodenbrette befindlichen Schlitz läuft. Diese Schraubenklemme ist an einer Messingstange befestigt, welche mit einem aus zwei Theilen bestehendem Halsbande *h* versehen ist, das durch Schrauben zusammengezogen werden kann, und welches den Theil der Axe umfafst, der sich zwischen der Scheibe und dem Cylinder befindet. Es ist begreiflich, dafs der Strom, welcher von der Rolle durch den auf einer Seite derselben liegenden Theil des Drahtes eintritt, zur Axe geht und von da aus weiter geführt wird. Durch Umdrehen des Cylinders kann diese Drahtlänge nach Willkühr verlängert oder verkürzt, und so, ein veränderlicher Strom, entweder auf einer bestimmten Höhe erhal-

ten, oder in denselben ein gemessener Leitungswiderstand eingeführt werden. Ich habe es vorgezogen, den Leitungsdraht nicht mit der an dem Halsbande befestigten Schraubenklemme, sondern mit einem der beiden Lager *G*, *H* zu verbinden, weil es mir schien, dafs die Berührung zwischen dem Halsbande und der Axe nicht vollständig genug sey und Veranlassung zu einer Fehlerquelle geben könne. Es wird zwar dadurch der Leitungswiderstand der Axe nicht constant bleiben, sondern durch Umdrehen des Cylinders sich ebenfalls verändern, indessen ist dieser Fehler sehr gering, da die Axe aus Messing etwa $\frac{7}{8}$ Zoll dick und nur kurz ist. Ueberdiefs habe ich, um diesen Fehler noch mehr zu verringern, beide Lager ebenfalls metallisch mit einander verbunden. Das Instrument befindet sich auf einem niedrigen Tischchen, dessen einer Fufs mit einer Stellschraube *Q* versehen ist.

Der Draht, der sich auf meinem Instrumente befindet, ist von Platin, etwa 80′ lang und 0″,0219 engl. im Durchmesser. Die Rolle ist ebenfalls aus Platin, um jede durch Oxydation veranlafste mangelhafte Berührung zu vermeiden; indessen tritt hier wieder der Nachtheil ein, dafs das Platin zu weich ist, und Gefahr läuft unter der mit einem schweren Gewichte belasteten Rolle zu leiden.

Obgleich die beiden Enden des Drahtes genau denselben Durchmesser zeigen, und obgleich das Platin von der höchsten Reinheit ist, so scheint es doch, dafs gleiche Längen desselben nicht gleiche Leitungsfähigkeit besitzen, und dafs die Unterschiede mehr oder weniger die Gränze der möglichen Beobachtungsfehler überschreiten. Es wird daher nöthig seyn, für sehr genaue Beobachtungen eine Tabelle über den relativen Werth der Windungen zu entwerfen, oder wo möglich die Leitungswerthe durch eine Interpolationsformel auszudrücken. Zu diesem Zwecke hat Hr. Lenz noch eine zweite Hülfsrolle hinzugefügt, welche der ersteren gegenübersteht.

Die Zuleitungsdrähte werden beim Gebrauche derselben nicht mit der Axe des Instrumentes, sondern mit den an beiden Rollen befindlichen Schraubenklemmen *fh* verbunden, so dafs der Strom von den Rollen aus nur durch die zwischen denselben befindlichen Drahtwindungen geht. Beim Umdrehen der Rolle können also constante Stücke der Drahtwindungen an verschiedenen Stellen gemessen, und so mit einander verglichen werden. Das gabelförmige Lager der Hülfsrolle selbst kann auf dem Messingstück *S T* verschoben und an bestimmten Stellen durch die Schrauben *ik* festgeklemmt werden, so dafs eine gröfsere oder geringere Anzahl Windungen zwischen beide Rollen gebracht werden kann.

Die Methode, deren ich mich bei dieser Vergleichung bediene, ist die folgende: 1) der Strom wird durch beide Rollen geleitet, und der Cylinder so weit gedreht, bis die Scheibe *MN* an einen bestimmten Theilstrich, z. B. 10, zu stehen kommt; 2) der Zeiger der Tangentenbussole, deren ich mich bei diesen Messungen bediene, wird durch Drehen der Multiplicatorspirale auf einen bestimmten Theilstrich des Limbus eingestellt; 3) die Verbindung mit der Hülfsrolle wird aufgehoben und die mit der Axe hergestellt; 4) der Cylinder wird so weit zurückgedreht, bis der Zeiger der Bussole oder die Nadel genau wieder auf den früheren Grad einspielt; 5) die Ablesung an der Skale giebt das Verhältnifs der zwischen den Rollen an einer beliebigen Stelle des Cylinders befindlichen Anzahl Windungen zu den anfänglichen oder zu denen, die vom Theilstrich 0 der Skale beginnen. Befinden sich z. B. drei Windungen zwischen den Rollen, habe man bei der Operation die Scheibe auf 20 eingestellt und ergiebt die Ablesung nach der vierten Operation 2,8, so sind die Windungen von 10 bis 13 Aequivalent den Windungen von 0 bis 2,8. Diese Methode ist sehr expeditiv, besonders wenn durch einen Gehülfen das Drehen der Kurbel und der Wechsel der

Verbindungen bewirkt wird. Das genaue Einstellen geschieht am besten durch den Beobachter der Bussole, und zwar auf die oben angegebene Weise durch die Hülfstange. Ich bediene mich bei solchen Messungen gewöhnlich eines grofsen, etwa 90 Quadratzoll Oberfläche darbietenden und cylinderförmigen Platinpaares nach Grove'scher Combination. Es hat den Vortheil, nur einen geringen Leitungswiderstand in die Kette einzuführen, und ist nicht nur während der kurzen Dauer einer Operation, sondern mehrere Stunden hindurch absolut constant. Nichts desto weniger haben bei mehreren Beobachtungsreihen, die ich durchgemacht habe, die einzelnen Beobachtungen unter sich Unterschiede gezeigt, die zwar im Vergleiche mit dem, was solche Messungen früher leisteten, völlig unerheblich sind, die aber bei der Genauigkeit, mit welcher man mit dem Voltagometer zu messen vermag, nicht mehr vorkommen dürfen. Die Sorgfalt, mit welcher diese Beobachtungen angestellt worden sind, läfst keineswegs die Annahme zu, dafs diese Unterschiede von Beobachtungsfehlern herrühren können. Es mögen vielmehr, wahrscheinlich aus den thermischen Wirkungen der Ströme hervorgehende Fehlerquellen vorhanden seyn, die ich in der Folge aufzusuchen mich bemühen werde.

XV. *Einige Bemerkungen in Betreff der Arbeiten des Hrn. Martens über die Passivität des Eisens; von C. F. Schönbein.*

Hr. Martens aus Brüssel hat sich in der neuesten Zeit ziemlich viel mit der Passivität des Eisens beschäftigt, und über diesen Gegenstand einige Abhandlungen geschrieben, aus welchen zu erhellen scheint: als wolle der Brüsse-

ler Physiker die Priorität der Ermittlung einer Reihe von Thatsachen, welche sich auf den aufsergewöhnlichen Zustand des genannten Metalls beziehen, für sich in Anspruch nehmen. Wenn Hr. M. sich die Mühe geben will, die Abhandlungen anzusehen, welche ich über den fraglichen Gegenstand in den Jahren 1836 und 1837 in Poggendorff's Annalen, der *Bibliothèque universelle* und in dem *Philosophical Magazine* veröffentlicht, so wird er finden, dafs alle seine, vom Jahre 1840 her sich datirende, die Passivität des Eisens betreffende Entdeckungen bereits auf das Umständlichste in den genannten Zeitschriften beschrieben sind. Will Hr. M. überdiefs noch von meinem Werkchen: »Das Verhalten des Eisens zum Sauerstoff,« welches ebenfalls im Jahre 1837 erschien, genauere Kenntnifs nehmen, so wird ihm nicht entgehen, dafs darin nicht allein die von ihm in Anspruch genommenen Entdeckungen niedergelegt, sondern auch Passivitätserscheinungen besprochen sind, von denen bis jetzt in seinen Abhandlungen noch gar nicht die Rede gewesen ist. Hr. M. kann sich beim Durchlesen des angeführten Schriftchens auch namentlich davon überzeugen, dafs ich den Einflufs, welchen Volta'sche Ströme auf das chemische und Volta'sche Verhalten des Eisens ausüben, lange vor ihm zum Gegenstande meiner Untersuchungen machte, und dafs in dieser Beziehung durch seine Arbeiten nichts Neues zu Tage gefördert worden ist.

Obgleich Hr. M. in einem seiner Memoiren die Beobachtungen anführt, welche Keir, Wetzlar, Herschel und Faraday über die Passivität des Eisens gemacht haben, so wird in demselben den ziemlich zahlreichen Arbeiten, die ich über den gleichen Gegenstand ausführte, nicht die Ehre zu Theil, auch nur im Vorbeigehen erwähnt zu werden. Diese Vergefslichkeit mufs um so auffallender erscheinen, als Hr. M. selbst die Termen gebraucht, welche ich zuerst für die Bezeichnung der verschiedenen Zustände des Eisens in Anwendung brachte,

und aus den eigenen Angaben des belgischen Naturforschers erhellt, dafs er ein regelmäfsiger Leser der Poggendorff'schen Annalen ist.

Um jedoch nicht ungerecht gegen den Brüfsler Academiker zu seyn, mufs ich bemerken, dafs derselbe allerdings eine neue, die Passivirung des Eisens betreffende Thatsache ermittelt hat. Seiner Angabe gemäfs, von deren Richtigkeit ich mich jedoch noch nicht durch einen Versuch überzeugt habe, wirken wasserfreier Weingeist und concentrirte Essigsäure gerade so, wie starke Salpetersäure; jene Flüssigkeiten nämlich machen das Eisen durch blofse Berührung passiv. Diefs ist aber, so weit ich die Arbeiten des Hrn. M. kenne, auch die einzige Thatsache, um welche derselbe den Kreis der Passivitätserscheinungen erweitert hat. *Suum cuique.* Was nun die theoretischen Folgerungen betrifft, die Hr. M. aus den fraglichen Phänomenen ziehen zu dürfen glaubt, so sind dieselben dem gröfseren Theile nach von so aufserordentlicher Art, dafs ich mich versucht fühlen könnte, dieselben einer umständlicheren Erörterung zu unterwerfen, wenn mir zu einer derartigen Arbeit die nöthige Zeit zu Gebote stände. Da diefs nicht der Fall ist, so mufs ich mich für jetzt mit der allgemeinen Bemerkung begnügen, dafs mir die Schlüsse des Hrn. M. als durchaus unzulässig erscheinen, und namentlich dessen Behauptung: als könne ein Strom durch eine hydroelektrische Kette oder durch eine elektrolytische Flüssigkeit gehen, ohne in denselben eine chemische Zersetzung zu veranlassen, völlig unbegründet ist, und mit einer nicht geringen Anzahl von wohl bekannten Thatsachen im offenbarsten Widerspruche steht.

Nachschrift. Ich war eben im Begriff Voranstehendes an Hrn. Poggendorff abzuschicken, als mir die letzt erschienene Nummer des »*Institut*« (484) zu Hän-

den kam. Die in diesem Blatte enthaltene Abhandlung, welche Hr. M. der Brüsseler Academie im vorigen December einreichte, veranlafst mich, dem bereits Gesagten noch einige weitere Bemerkungen beizufügen. Der belgische Physiker nennt in dem erwähnten Memoir meine, über die Ursache der Volta'schen Polarisation aufgestellte Ansicht eine müssige (*gratuite*) Hypothese, und stellt die Behauptung auf, sowohl die besagte Polarisation als auch namentlich die Passivität des Eisens sey in einer Polarität der Metalle begründet, welche in denselben hervorgerufen werde entweder durch einen Volta'schen Strom, oder in gewissen Fällen durch die Wärme, oder auch durch den Contact gewisser Substanzen mit metallischen Körpern.

Aus der ganzen Abhandlung des Hrn. M. erhellt, dafs derselbe die Untersuchungen, welche ich und andere Physiker über die Volta'schen Polarisationsphänomene angestellt haben, entweder nicht genau kennt oder unrichtig aufgefafst hat, sonst würden darüber seine Urtheile wahrscheinlich etwas anders, als wirklich geschehen, ausgefallen seyn, und er hätte namentlich nicht die Behauptung aussprechen können: dafs Volta'sche Ströme, wie auch die Wärme, unmittelbar und ohne Mitwirkung fremdartiger Substanzen eine Veränderung in der natürlichen Volta'schen und chemischen Beschaffenheit eines Metalles zu bewerkstelligen vermögen. Bei dem dermaligen Stande unseres Wissens über die nächste Ursache der Volta'schen Polarisation würde es eine überflüssige Arbeit seyn, in eine umständliche Widerlegung der Ansichten des Brüsseler Gelehrten einzutreten; ich nehme mir aber die Freiheit, demselben nichts destoweniger folgende Thatsachen in Erinnerung zu bringen.

Schon im Jahre 1836 habe ich gezeigt, dafs die *nächste* Ursache der Passivität, welche gegen gewöhnliche Salpetersäure ein Eisendraht annimmt, dessen eines Ende stark erhitzt worden, in einer dünnen Hülle von

Eisenoxyd und nicht in der Erhitzung des Metalls gesucht werden darf, dafs, mit andern Worten, das Eisenoxyd in ähnlicher Weise passivirend wirkt, wie Bleihyperoxyd, Kohle, Gold, Platin und viele andere Stoffe mehr; denn wird der Eisendraht mit geglühtem Ende in einer Röhre bis zur Rothgluth gebracht und über denselben einige Zeit ein Strom von Wasserstoffgas geleitet, so verhält sich der so behandelte Draht ganz wie gewöhnliches Eisen und löst sich mit Lebhaftigkeit in gewöhnlicher Salpetersäure auf. Eben so lehrt die Erfahrung, dafs gewöhnliches Eisen in einem Medium, in welchem sich das Metall nicht oxydiren kann, auch noch so stark und lange erhitzt, nach seiner Abkühlung nicht die geringste Abweichung von seinem gewöhnlichen Verhalten zeigt. Aus dieser Thatsache erhellt zur Genüge, dafs die Wärme als solche weder auf die chemischen, noch auch auf die Volta'schen Eigenschaften des Eisens irgend einen verändernden Einflufs auszuüben vermag.

Dafs ein Volta'scher Strom eben so wenig als die Wärme im Stande ist, eine derartige Veränderung zu bewerkstelligen, geht aus dem Umstande hervor, dafs ein Eisendraht, den man in Quecksilber als positive Elektrode eines beliebig starken Stromes kurze oder lange Zeit functioniren läfst, nach einer solchen Operation in chemischer und Volta'scher Hinsicht nicht anders sich verhält als er es vorher gethan. Würde nun ein Strom dadurch allein, dafs er das Eisen in einer bestimmten Richtung durchläuft, dieses Metall passiv machen, so müfste es offenbar in diesen Zustand treten, wenn dasselbe kurz oder lang in Quecksilber als positive Elektrode gedient hätte. Vielleicht wird aber Hr. M. entgegnen, dafs die Berührung des Eisens mit dem Quecksilber die Passivirung des letzteren Metalls oder die Erregung seiner aufserordentlichen Polarität verhindere. Auf eine derartige Einwendung wüfste ich freilich nichts zu erwidern.

Schon vor geraumer Zeit haben De la Rive und

ich selbst nachgewiesen, dafs die Elektroden, aus welchem leitenden Stoffe sie auch bestehen mögen, sich nicht polarisiren, falls dieselben in Quecksilber eintauchen, und ich habe ferner gezeigt, dafs diese Polarisation nur dann stattfinde, wenn die Flüssigkeit, von welcher die Elektroden umgeben sind, elektrolytischer Natur ist. Auch habe ich dargethan, dafs die fragliche Polarisation, in festen wie in flüssigen Körpern, ganz unabhängig von einem Strom, und durch rein chemische Mittel hervorgerufen werden kann. Nach meinem Dafürhalten sind die letzt erwähnten Thatsachen von einer solchen Art, dafs sie wenigstens dem Unbefangenen keinen Zweifel über die nächste Ursache des in Rede stehenden Phänomens übrig lassen. — Was übrigens die Ideen betrifft, welche Hr. M. über die Volta'sche Polarisation jüngsthin entwickelt hat, so gehören dieselben ihm eben so wenig an als die Fundamentalversuche über die Passivität des Eisens. Ich selbst habe über die fragliche Erscheinung schon vor sieben Jahren, wie sich hievon Hr. M. leicht überzeugen kann, ganz ähnliche Ansichten ausgesprochen, bin aber von denselben durch die Resultate meiner späteren Untersuchungen über die Volta'sche Polarisation gänzlich zurückgekommen und zu der Ueberzeugung gelangt, dafs die Polarität der Elektroden ihnen nur scheinbar angehöre, und dieselbe keine unmittelbare, sondern nur eine secundäre Stromwirkung sey. Dieser Ansicht sind, wenn ich mich anders nicht sehr täusche, die meisten Physiker, und ich zweifle deshalb stark daran, dafs die Bemühungen des Hrn. M., dieselbe zu widerlegen, mit einem baldigen Erfolg gekrönt seyn werden, falls er nicht ganz andere thatsächliche Gründe zu Gunsten seiner Meinung vorzubringen weifs, als diejenigen, mit welchen er bis jetzt das wissenschaftliche Publicum bekannt gemacht hat. Was die Ursache der Passivität des Eisens betrifft, so wage ich immer noch nicht, mich bestimmt darüber auszusprechen, und halte dafür, dafs

die bekannten Thatsachen noch nicht genügen, um uns das so räthselhafte Phänomen verständlich zu machen.

XVI. *Ueber die sogenannten Wärmebilder; von Ludwig Moser.*

Es hat mich nicht wenig befremdet in diesen Annalen, Bd. LVIII, einen Aufsatz von Hrn. Robert Hunt in Falmouth über Thermographie und einen über Wärmebilder von Hrn. Knorr zu finden, worin Thatsachen als Entdeckungen mitgetheilt werden, die ich früher in denselben Annalen ausführlich beschrieben habe. Hr. Hunt namentlich geht von meinem ersten Aufsatze, über den Procefs des Sehens, worin ich das Vorhandenseyn von unsichtbarem Licht nachgewiesen, aus; er wiederholt die Versuche, die er darin gelesen, und giebt sie für eigene Entdeckung aus. Ich kann aus dem, was beide Autoren mittheilen, keinen einzigen Versuch namhaft machen, den ich nicht früher angegeben hätte, es sey denn, dafs der eine einen Jaspis angewendet, wo ich einen Achat, oder eine Broncemedaille für eine kupferne Münze.

In meinem Aufsatze über den Procefs des Sehens u. s. w. vom Mai 1842 (diese Annalen, Bd. LVI) theile ich, S. 206, das Factum mit, dafs, wenn irgend ein Körper erwärmt wird, er sich auf Platten von Metall oder Glas abbilde, und dafs dasselbe auch dann eintrete, wenn statt des Körpers die Platte erwärmt worden. Diese Versuche machten mich anfangs glauben, dafs die Wärme bei diesem Abbilden eine Rolle spiele, und Hr. Hunt, so wie Hr. Knorr, welche sie wiederholt haben, sind auch bei dieser nicht richtigen Ansicht stehen geblieben. Ich jedoch nicht; denn ein Paar Seiten darauf theile ich

dieselben Versuche ohne alle Zuhülfenahme einer künstlichen Temperatur mit, und bemerke hierüber (S. 208) Folgendes:

»Die Wirkung des Lichts war also durch meine Versuche nachgeahmt und sehr erweitert, und zwar, wie es schien, durch Anwendung ungleicher Temperaturen. Allein diese letztere Ansicht konnte nicht lange bestehen; man braucht nur einmal eins der vorhin beschriebenen Bilder, wenn es gehörig gelungen ist, zu betrachten, um sich zu überzeugen, dafs solche Bilder, auf denen man oft die feinsten Striche des Originals wahrnimmt, durch Temperaturdifferenzen, zumal auf einer gut leitenden, dünnen Metallplatte, nicht erzeugt werden können. Auch die Mannigfaltigkeit der angewandten Substanzen verbietet eine solche Ansicht. Es war daher vor Allem nöthig zu versuchen, ob die Erscheinungen sich nicht eben so gut ohne Anwendung der Wärme erzeugen liefsen, und diefs ist gelungen u. s. w.«

In der Nachschrift zu diesem Aufsatze, worin ich die Hypothese aufstellte, dafs das Abbilden der Körper von Licht herrühre, welches ihnen eigenthümlich sey, habe ich mich über den fördernden Einflufs der Wärme in einer Art ausgesprochen, die diesen Gegenstand hoffentlich erledigen wird. Die Körper werden in der Hitze leuchtend, d. h. sie senden Licht von der Brechbarkeit des gewöhnlichen aus. Man wird schwerlich nunmehr annehmen wollen, dafs diese Lichtausstrahlung plötzlich eintrete; man darf es auch nicht, denn die Versuche zeigen es anders. Sie lehren, dafs bei allen Temperaturen Licht von den Körpern ausstrahle, dafs dessen Intensität wachse und dessen Brechbarkeit abnehme, so wie die Temperatur steigt. Die unsichtbaren Lichtstrahlen gehen, nach meinen Versuchen, sehr gut durch wäfsrige Lösungen verschiedener Art und durch verschiedene Oele; sie gehen aber bestimmt nicht durch die dünnsten Plat-

ten von Glas, Glimmer, Bernstein, Steinsalz (über die letztere Substanz habe ich erst wenige Versuche). Erhöht man aber die Temperatur, so gehen sie sehr gut sowohl durch Glas als Glimmer, und diefs ist mit der Annahme, dafs ihre Intensität erhöht und ihre Brechbarkeit der des sichtbaren Lichts näher gerückt wird, in guter Uebereinstimmung (Substanzen, wie weifses Glas, Glimmer u. s. w. verlieren sonach den Charakter vollkommener Durchsichtigkeit, sie behalten ihn nur für eine gewisse Gruppe von Lichtstrahlen).

Will man aus dem geschilderten Einflufs der Wärme auf das Licht — ihrem sonstigen Verhalten zu anderen physikalischen Kräften so entsprechend — schliefsen, dafs Licht und Wärme identisch seyen, so mag man weiter sehen, wie man die übrigen Erscheinungen erkläre. Ich erlaube mir nur die Erinnerung, sich über die Masse der Beweise, die man für eine solche Identität etwa anführen könnte, nicht täuschen zu lassen; sie werden immer nichts anderes seyn als Variationen auf das uralte Factum von dem Glühen der Körper bei Temperaturerhöhung. Hiermit kann ich es in Bezug auf Hrn. Hunt bewenden lassen; er hat die Ansicht von dem Einflufs der Wärme in den Titel seines Aufsatzes verlegt, und sie nicht einmal so weit entwickelt, als er sie in meinem ersten Aufsatz gelesen. Von Versuchen hat er, wie schon gesagt, keinen neuen erdacht; denn selbst denjenigen, der ihm wichtig genug geschienen, in die Ueberschrift seines Aufsatzes mit den Worten aufgenommen zu werden: »Kunst, Zeichnungen und Druckschrift von Papier auf Metalle mittelst Wärme zu übertragen,« findet man so gut wie wörtlich in diesen Annalen, Bd. LVII S. 570. Es ist der Versuch, wo ich einen Stempel auf Quecksilber, womit eine reine oder versilberte Kupferplatte überzogen war, sich abbilden liefs und das Bild nachher in den Joddämpfen erzeugte.

Ich wende mich nunmehr zu den Wärmebildern des

Hrn. Knorr. Sobald ich innerhalb meiner Versuche die Thatsache gefunden hatte, dafs die Wirkungen der Körper sich auch ohne Temperaturerhöhung manifestirten, operirte ich bei der gewöhnlichen Temperatur, und wandte keine Erhöhung derselben mehr an. Denn es schien eine ziemlich complicirte Sphäre vorzuliegen, die durch Herbeiziehen einer fremden Kraft nicht noch verwickelter gemacht werden durfte. Hauptsächlich nur in einem Falle ging ich von dieser Regel ab, als es sich nämlich darum handelte, die Farbe des latenten Lichts des Sauerstoffs zu bestimmen. Da die Verwandtschaft vieler Metalle zu dieser Gasart durch die Wärme erhöht wird, so erhitzte ich Platten von Kupfer und Messing, worauf die unsichtbaren Strahlen gewirkt hatten, und erhielt beim Anlaufen die Bilder mittelst verschiedener Färbung. Diese Resultate theilte ich mit mehreren anderen unter dem 18. September 1842 dem Hrn. Redacteur dieser Annalen mit, der die Güte hatte, sie der Berliner Academie der Wissenschaften vorzulegen, und ihre Veröffentlichung in dem Monatsbericht derselben zu veranlassen [1]). Das sind nun die Wärmebilder des Hrn. Knorr, nur, wie ich denke, auf eine zweckmäfsigere Weise erlangt. Denn Hr. Knorr erhitzt die Platte mit den abzubildenden Körpern darauf, bis die erstere anläuft. Das Bild, welches unter diesen Umständen entsteht, kenne ich lange, und es hat für mich noch heute keine beweisende Kraft. Wenn nämlich ein Körper sich auf der Platte befindet, so wird er einzelne Stellen derselben berühren, andere nicht; der Sauerstoff, dem man das Anlaufen zuschreiben mufs, wird an einzelnen Stellen in gehöriger Menge vorhanden seyn, oder einen freien Zutritt haben, an anderen Stellen nicht. Aufserdem werden bei dem Erhitzen einzelne Theile der Platte eine höhere Temperatur annehme, als die übrigen, so dafs, wenn man am Ende das Bild des Körpers auf der Platte sieht, diefs von mehreren Umständen herrühren kann.

1) Vergl. d. Annal. Bd. LVIII S. 105.

Diese letzteren sind in meinen Versuchen vermieden; denn ich lasse zuerst den Körper, in der Berührung oder Entfernung, auf die Metallplatten durch sein eigenthümliches Licht wirken, und erhitze dann die Platte gleichmäfsig, in Abwesenheit des abzubildenden Körpers und bei ungestörtem Zutritt des Sauerstoffs. Hiernach darf ich wohl behaupten, dafs die Wärmebilder des Hrn. Knorr keine neue Entdeckung seyen, und dafs sie das Wesen der Sache nicht verändern. Denn was aus den Bildern beim Anlaufen überhaupt zu schliefsen sey, habe ich bereits am angeführten Orte mitgetheilt, während Hr. Knorr sich mit der Thatsache begnügt hat.

Da die Frage wegen der Identität von Licht und Wärme jetzt häufig zur Sprache kommt, so werde ich hierüber noch ein Factum mittheilen, welches, nach meiner Meinung, in diesem Betracht entscheidend ist. Es war mir entfallen, als ich über die Frage der Identität den Aufsatz schrieb, der in diesen Annalen, Bd. LVIII S. 105, enthalten ist. Die Wärme strahlt bekanntlich von Körpern, denen sie zugeführt worden ist, wiederum aus, vorausgesetzt, dafs sie nicht dazu verwandt wurde, eine chemische Veränderung in ihnen hervorzubringen. Das Licht dagegen, welches auf die Oberfläche der Körper jene eigenthümliche Veränderung bewirkte, welche sich nachgehends am besten durch die Condensirung von Dämpfen kund giebt, strahlt nicht wieder aus, und man mufs also annehmen, dafs es mit dieser Wirkung erloschen sey. Ich habe sehr viele Versuche angestellt, die *Wirkung* des Lichts von einer Platte auf die andere zu übertragen; bald waren es jodirte Silberplatten mit einem noch nicht sichtbaren Bilde aus der Camera obscura, welche ich mit andern jodirten Platten oder mit Platten von anderen Metallen in kurze oder anhaltende Berührung brachte; bald wählte ich zu demselben Behuf Metallplatten, welche ein weit vorgeschrittenes Bild von unsichtbarem Licht trugen. Als ich die Wirkung der Oele ken-

nen lernte, versuchte ich auch diese, und trennte die beiden Platten des Versuchs durch eine Oelschicht. In keinem Falle ist es mir gelungen, auch nur eine Spur von Uebertragung eines Bildes auf eine andere Platte zu entdecken. Das Licht, welches seine Wirkung hervorgebracht hat, strahlt demnach nicht weiter aus.

Was soll man nun zu den Versuchen des Hrn. Draper sagen, bei denen diese Ausstrahlung als etwas sich von selbst Verstehendes angenommen, und darauf sogar gröfstentheils eine Theorie von tithonischen Strahlen gegründet wird? Den Physikern, welche mit den Arbeiten des Hrn. Draper nicht bekannt sind, erlaube ich mir zu sagen, dafs diese neue Art von Strahlen nichts anderes seyen als die chemischen Strahlen, die man seit so langer Zeit im Sonnenspectrum hat finden wollen. Hr. Draper hat sie sicher eben so entdeckt, wie das unsichtbare und latente Licht, welche beide Lichtarten er ebenfalls in Anspruch nimmt, ohne dafs in seinen Aufsätzen irgendwo davon die Rede gewesen sey. Doch, um bei der Sache zu bleiben, man kann nicht umhin, über einen Physiker zu erstaunen, der eine neue Kraft entdeckt haben will, die tithonische, und von ihr die Ausstrahlung behauptet, ohne auch nur einen einzigen Versuch dafür angestellt zu haben. Hrn. Draper ist nichts bekannt als was jeder weifs, der sich mit Lichtversuchen beschäftigte, dafs nämlich das Bild von einer jodirten Silberplatte, wie sie aus der Camera obscura kommt, nach einiger Zeit verschwinde, und in den Dämpfen des Quecksilbers nicht mehr zum Vorschein komme. Folgt hieraus etwa schon, dafs das Bild von der Platte ausstrahle? Diefs ist so wenig der Fall, dafs, nach meinen Versuchen, das Verschwinden des Bildes vielmehr einer eigenthümlichen Wirkung des Sauerstoffs der Luft zugeschrieben werden mufs, worüber ich den HH. D. Brewster und Prof. Magnus in Berlin vor einiger Zeit eine vorläufige Mittheilung gemacht habe, und das Nähere diesen

sen

sen Annalen vorbehalte. Hr. Draper ist von der Ausstrahlung der Bilder so überzeugt, dafs er sie durch Bedecken dagegen schützen will, und auf diesem wissenschaftlichen Wege *specifisches Licht* entdeckt, analog der specifischen Wärme!

Königsberg, den 30. April 1843.

XVII. *Ueber die Effecte gewisser Verfahren zur Abkürzung der zur Erzeugung photographischer Bilder erforderlichen Zeit; von Hrn. Fizeau.*

(*Compt. rend. T. XVI p.* 759.)

Wenn man eine selbe empfängliche Substanz in successiven Versuchen der Wirkung der nämlichen Strahlen aussetzt, und dabei die Intensität derselben verändert, so bemerkt man, dafs, um einen gleichen Grad von Veränderung hervorzubringen, die Zeit der Aussetzung nahezu im umgekehrten Verhältnifs der Intensität der Strahlen stehen mufs. Hat man z. B. einen gewissen Grad von Veränderung in der Einheit der Zeit mit der Einheit der Intensität erhalten, so wird, wenn die Intensität $=2$ wird, derselbe Effect in der Zeit $=\frac{1}{2}$ entstehen.

Daraus folgt allgemein, dafs die Veränderung der für die Lichtwirkung empfänglichen Substanzen wahrscheinlich proportional ist der Intensität des Lichts und der Zeit der Wirkung.

Wenn dem so ist, so mufs man annehmen, dafs, bei Darstellung von Bildern durch die photographischen Processe in der dunklen Kammer, die Veränderung der empfänglichen Schicht an ihren verschiedenen Punkten proportional ist der Intensität des Linsenbildes an den entsprechenden Punkten, und zwar während der ganzen Zeit,

dafs die empfindliche Schicht dem Bilde der dunklen Kammer unterworfen ist. Nun weifs man, dafs bei der Daguerre'schen Methode die empfindliche Schicht, nachdem sie eine gewisse Zeit der Wirkung der Lichtstrahlen ausgesetzt worden, fähig wird Quecksilberdampf so zu verdichten, dafs die unsichtbare Veränderung der Schicht sichtbar wird; allein man weifs auch, dafs ein gewisser Grad von Veränderung der empfindlichen Schicht erforderlich ist, damit die sonderbare Reaction sich kund gebe, denn, sobald das Bild der dunklen Kammer keine hinlängliche Intensität besitzt, kann man diefs Bild ziemlich lange auf die Schicht wirken lassen, ohne dafs diese fähig wird auf den Quecksilberdampf einzuwirken; und doch geht aus der erwähnten Proportionalität hervor, dafs die empfindliche Schicht modificirt worden, nur in unzulänglicher Weise. Daraus folgt offenbar, dafs man die empfindliche Schicht einen gewissen Grad von Veränderung erleiden lassen kann, ohne dafs sie auf Quecksilberdampf einwirkt.

Wenn man nun, statt in der dunklen Kammer mit einer sorgfältig gegen das Licht geschützten empfindlichen Schicht zu arbeiten, mit einer Schicht operirt, auf die schon schwach eingewirkt worden ist, bis zu dem Punkte, dafs sie für Quecksilberdampf empfindlich wird, was sich mit einer Lampe von constantem Licht regelmäfsig erreichen läfst, so ist es leicht, die Resultate des Versuchs vorherzusehen.

Zunächst ist klar, dafs man die photographische Zeichnung in kürzerer Zeit erhalten wird, und überdiefs, dafs die Wirkungen von Schatten und Licht nicht mehr dieselben, d. h. die Verhältnisse zwischen den Intensitäten der verschiedenen Punkte des Bildes abgeändert seyn werden.

Es seyen nämlich i und i' die Intensitäten von zwei Punkten des leuchtenden Bildes. Operirte man mit einer empfänglichen, noch nicht bestrahlten Schicht, so würde

die Veränderung an den entsprechenden Punkten proportional seyn diesen Intensitäten, und das Verhältniſs zwischen den Graden der Veränderung wäre gleich dem zwischen den Intensitäten, d. h. $\frac{i}{i'}$.

Wendete man aber eine schon gleichförmig bestrahlte (*impressionnée*) Schicht an, so ist leicht zu ersehen, daſs dieſs so viel heiſst, als eine constante Lichtmenge allen Punkten des leuchtenden Bildes hinzufügen. Das Verhältniſs zwischen den Intensitäten zweier ihrer Punkte, und folglich zwischen dem Grade der Veränderung der empfänglichen Schicht an denselben Punkten wird also $\frac{i+a}{i'+a}$, ein Verhältniſs, das, in dem Maaſse als a zunimmt, gegen die Einheit strebt.

Die Erfahrung bestätigt diese Schlüsse vollkommen. Operirt man nämlich in der dunklen Kammer mit schon gleichförmig bestrahlt gewesenen Platten, so erhält man die photographischen Zeichnungen in kürzerer Zeit, und sie haben zugleich das Eigene, daſs die dunklen Parthien mit mehr Detail als in den gewöhnlichen Bildern ausgeführt sind.

XVIII. *Untersuchung über die gebundene Wärme des Wassers* [1]; *von HH. de la Provostaye und Paul Desains.*

(Von den Verf. gemachter Auszug. *Compt. rend. T. XVI p.* 837.)

Die gebundene Wärme des Wassers ist nach einander von Black, Wilke, so wie von Laplace und La-

1) Die Verfasser sagen: *chaleur latente de fusion de la glace;* es ist indeſs nicht das Eis, sondern das Wasser, welches die latente oder gebundene Wärme enthält. *P.*

voisier bestimmt worden. Der erstere wandte die Mischungsmethode an. Er nahm Wasser von einer Temperatur zwischen 80° und 88° C., und mengte es mit einem fast gleichen Gewichte Eis. Dann beobachtete er die Endtemperatur. Black vernachlässigte bei dieser Untersuchung ohne Zweifel die Bruchtheile der Grade; denn er giebt die Anfangs- und Endtemperaturen nur in runden Zahlen. Es ist übrigens gut zu bemerken, daſs man damals noch nicht verstand, Thermometer genau zu graduiren und die Lage ihrer festen Punkte gehörig zu bestimmen. Die Zahl 80, welche er angiebt, konnte daher nur ein mäſsiges Vertrauen einflöſsen.

Einige Zeit hernach bestimmte Wilke abermals diese gebundene Wärme. Er nahm zwei ganz ähnliche Gläser, füllte das eine mit Wasser von 0°, das andere mit Schnee von 0°, und stellte beide neben einander in siedendes Wasser. Wenn das in das erste Glas getauchte Thermometer 72° C. zeigte, zog er rasch das zweite heraus. In diesem Augenblick zeigte das Thermometer des letzteren +2°; allein eine kleine Menge Schnee, die zu schmelzen begann, senkte die Temperatur auf 0°. Daraus schloſs Wilke, die gebundene Wärme des Wassers sey 72°, und diese Zahl wurde bis zu der Zeit der Untersuchungen von Laplace und Lavoisier allgemein angenommen.

Letztere erdachten zur Bestimmung der specifischen Wärme, der Verbrennungswärme etc. die Methode des Eiscalorimeters. Die Anwendung dieser Methode erforderte die Kenntniſs der gebundenen Wärme des Wassers; sie suchten also diese zu bestimmen.

Bei einem Versuch schütteten sie ein bekanntes Gewicht heiſses Wasser auf das in der inneren Hülle des Calorimeters enthaltene Eis, sammelten und wägten sowohl dieses Wasser als das aus der Schmelzung des Eises entstandene. Bei einem anderen Versuch wurde das heiſse Wasser in ein kleines Metallgefäſs eingeschlossen

und so in das Calorimeter gebracht. Als dessen Temperatur auf 0° herabgekommen, sammelten sie das aus der Schmelzung des Eises entstandene Wasser. Man nahm das Gewicht des von dem kleinen Gefäfs geschmolzenen Eises in Abrechnung, ein Gewicht, das man zuvor bestimmt hatte. Von diesen beiden Versuchen gab der eine:

$$58°,716 \text{ R.} = 73°,395 \text{ C.},$$

der andere:

$$60°,856 \text{ R.} = 76°,070 \text{ C.}$$

Nach dem ersten bedarf es also 1 Kilogrm. Wasser von 73°,395 C., und nach dem zweiten 1 Kilogrm. Wasser von 76°,070 C., um 1 Kilogrm. Eis von 0° zu schmelzen. In runder Zahl nahmen sie 60° R. oder 75° C. für diese Temperatur an.

Seit diesen Untersuchungen sind 62 Jahre verflossen, und die Zahl 75 ist ohne Einspruch als eine über allen Zweifel erhobene Gröfse anerkannt worden.

Indefs glauben wir, dafs diese Zahl eine bedeutende Abänderung erleiden mufs, eine Abänderung, die, nach uns, auf vier Einheiten oder ungefähr $\frac{1}{19}$ der bisher angenommenen Zahl steigen würde.

Wir verweilen nicht bei den, mit dem Gebrauch des Calorimeters unvermeidlichen Fehlern; sie sind hinlänglich bekannt. Wir bemerken nur, dafs die erwähnten Versuche sechszehn Stunden dauerten, und dafs während eines solchen Zeitraums die Fehlerquellen, wie gering sie auch anscheinend seyn mögen, unvermeidlich bedeutende Effecte hervorbringen, und die Resultate ungemein unsicher machen müssen. Ueberdiefs ist offenbar bei den Versuchen, wo heifses Wasser auf Eis geschüttet wurde, die Temperatur dieses Wassers nicht genau bekannt gewesen.

Wir haben die Vermengungsmethode vorgezogen. Bei dieser Methode lassen sich die Fehlerquellen ermitteln und ihre Wirkungen berichtigen, wenn auch nicht streng, doch

mit grofser Annäherung. Folgendes ist der Gang, dem wir nach mehren Vorversuchen zuletzt annahmen.

Ein kleines Gefäfs von sehr dünnem Messing wurde zum Theil mit Wasser von einer Temperatur zwischen 18° und 30° gefüllt. Man stellte es mit dem Wasser, welches es enthielt, und mit einem Thermometer, welches dessen Temperatur angab, auf die Schale einer Wage. Man zeichnete genau den Augenblick des Gleichgewichts auf, und brachte das Gefäfs rasch auf ein Gestell von Holz oder Glas, welches es nur in drei Spitzen berührte. Einer der Beobachter rührte die Flüssigkeit einige Zeit um und beobachtete genau die Temperatur. Er schrieb die Grade und Zehntel auf, während der Andere ein zuvor zugeschnittenes, recht reines und blasenfreies Stück Eis zwischen mehren Lagen Fliefspapier sorgfältig abtrocknete.

Im Augenblick der Hineinbringung des Eisstücks sprach der Eine laut den Hundertelgrad aus, während der Andere diese Zahl, so wie die Zeitsecunde aufschrieb.

Der Erstere rührte das Gemenge beständig um, und verfolgte zugleich mit dem Auge das Sinken des Thermometers. In den ersten Momenten nannte er jeden Grad, und, wenn der Gang der Erkaltung sich verlangsamte, jeden Zehntelgrad. Der Andere zeichnete die diesen Beobachtungen entsprechenden Zeiten auf.

Die Endtemperatur war immer etwas verschieden von der der umgebenden Körper. Zuweilen betrug diese Verschiedenheit nur einen Bruchgrad, zuweilen unter 2 oder höchstens 3 Grad.

Nachdem wohl beobachtet worden, und meist wurde die Ablesung des einen Beobachters durch die des anderen controlirt, stellte man das kleine Gefäfs auf die Wagschale. Endlich, wenn das Gleichgewicht hergestellt war, schrieb man abermals Stunde, Minute und Secunde auf.

Fügte man nun zu den durch alle diese Operationen gefundenen Zahlen einige Berichtigungen aus einer

Tafel hinzu, so hatte man die nöthigen Elemente zur Berechnung des Versuchs.

Die Berichtigungen betreffen die Bestimmung des Gewichts des Wassers und des Eises, die Temperatursenkung und den Werth der Endtemperatur.

Die beiden ersten sind von wenig Einfluſs. Man vollzog sie, indem man die Verdampfung und das am Eise haftende Wasser in Rechnung nahm.

Ein Blick auf die bekannte Formel, welche zur Bestimmung der gebundenen Wärme dient [1]), reicht hin zu zeigen, daſs ein Fehler von 0°,1 beim absoluten Werth von ϑ im zweiten Gliede auch einen Fehler von 0,1 im Werth der gebundenen Wärme hervorbringt.

Diese Bemerkung läſst den Einfluſs der Lage des Nullpunkts beurtheilen. Wir haben ihn an unseren Thermometern mehrmals bestimmt.

Der Fehler in der Temperatursenkung ($T - \vartheta$) findet sich multiplicirt mit dem Verhältniſs zwischen den Gewichten des Wassers und des Eises. Es ist also in dieser Beziehung vortheilhaft, die Masse des Eises zu vermehren und die des Wassers zu verringern. Allein hier wird man bald beschränkt, weil die Erniedrigung der Temperatur des Wassers sich vergröſsert, und dadurch der Wärmeverlust durch Strahlung, den man nicht streng bestimmen kann, auch viel gröſser wird.

In allen Fällen war die beobachtete Endtemperatur zu niedrig, und zwar wegen des Bruchgrades, den die Strahlung das Gefäſs verlieren läſst. Man muſste also zu dieser Temperatur den berechneten Werth der Erkaltung hinzufügen.

Mehre Versuchsreihen, mit demselben Gefäſs und

1) Nämlich:

$$\frac{M}{m}(T - \vartheta) = L + \vartheta.$$

worin M die Wassermasse, m die Eismasse, T die Anfangstemperatur des Wassers, ϑ die Endtemperatur des Gemenges und L die latente Wärme ist.

unter denselben Umständen angestellt, liefsen erkennen, welchen Bruchgrad das Gefäfs in der Secunde für diesen oder jenen Temperaturüberschufs verlor. Hierauf multiplicirte man respective jede dieser Zahlen mit der Zeit, während welcher das Gemenge diesen mittleren Temperaturüberschufs besessen hatte, und man addirte die Summe dieser Producte zu der beobachteten Endtemperatur.

Wie schon gesagt, wich diese immer sehr wenig von der Temperatur der umgebenden Körper ab. Diefs hat mehre Vortheile.

1) In diesem Falle hält sie sich sehr lange; man beobachtet nach Mufse und mit gröfserer Sicherheit.

2) Die Fehler, die in den Berichtigungen wegen der Erkaltung begangen werden, sind weit geringer. Davon überzeugt man sich leicht, wenn man erwägt, einerseits, dafs, damit sie einen Minimumwerth erhalten, die etwas beträchtlichen Erkaltungsgeschwindigkeiten mit den kürzesten Zeiten multiplicirt werden müssen, und andererseits, dafs die Masse, die anfangs rasch erkaltet, weil sie in einer grofsen Zahl von Punkten mit dem Eise in Berührung steht, in dem Maafse ihre Temperatur langsamer erniedrigt als die Schmelzung Fortschritte macht.

Aus allen diesen und noch anderen Gründen ist die Rumford'sche Methode hier völlig unanwendbar.

Wir haben successiv zwei sehr empfindliche Thermometer angewandt, und sie durch Vergleichung sowohl unter sich als mit zwei Normalthermometern auf's Sorgfältigste verificirt. Wir hatten die Genugthuung zu sehen, dafs die sehr geringen Unterschiede ihrer Angaben (sie gingen nur bis einige Hundertelgrade) einen recht scharfen Unterschied in den für die latente Wärme erhaltenen Zahlen zur Folge hatten, und dafs, wenn jene Unterschiede in Rechnung gezogen wurden, eine fast vollkommene Uebereinstimmung eintrat.

Wir haben mehr als vierzig Versuche angestellt, bei

sehr grofser Verschiedenheit im Verhältnisse zwischen dem Gewicht des Wassers und dem des Eises, und in den Anfangs- und Endtemperaturen. Das Mittel aus diesen sehr übereinstimmden Versuchen giebt 79°,1 C. für die gebundene Wärme des Wassers, und wir glauben versichert zu seyn, dafs der wahre Werth nicht um drei Zehntel der Einheit im Mehr oder Weniger von diesem Mittel abweiche.

XIX. *Versuche mit einer schwarzen, diathermanen Substanz, zur Prüfung der Melloni'schen Theorie angestellt; von Hrn. A. Matthiessen aus Altona.*

(*Compt rend. T. XVI p.* 763.)

Diese Substanz ist ein dünnes schwarzes Glas, das vor 16 Jahren zu Choisy-le-Roi verfertigt wurde. Zwischen Sonne und Auge gehalten, fängt es alles Licht auf, wogegen es 30 Proc. von den Wärmestrahlen einer Locatellischen Lampe durchläfst.

Um zu sehen, ob ich die Theorie des Hrn. Melloni bestätigt finden würde, um zu entscheiden, ob alle Strahlen von gleicher Brechbarkeit oder gleicher Wellenlänge auch von gleicher Natur seyen, und alle dieser Brechbarkeit angehörigen leuchtenden, chemischen und thermischen etc. Eigenschaften besitzen, untersuchte ich experimentell, ob die besagte Platte alle Wärme aus dem leuchtenden Theil eines wohl gebildeten Sonnenspectrums auffange und die dunkle, jenseits des Roth befindliche Wärme durchlasse. Und wirklich ist dem so, wie es folgender Versuch erweist.

Ein gleichseitiges Prisma vom brechendsten Flintglase von Bontemps, dessen Seiten nur 4^{mm},5 Breite hatten, nach Newton'scher Weise vor einer sehr dün-

nen Linse aus demselben Glase aufgestellt, gab in einer dunklen Kammer ein sehr reines Spectrum. Ein horizontaler Schlitz in einem Fensterladen, nach der Himmelsgegend, wo zwischen 7 und 8 Uhr Morgens die Sonne stand, liefs die Sonnenstrahlen direct, ohne Reflexion von einem schwarzen Spiegel, auf die Thermosäule fallen. Das Spectrum ging von selbst vor die mit der schwarzen Platte bedeckte Säule. Zunächst langte der dunkle Theil an, in welchem sich das Maximum der Wärme für diesen Apparat befindet; die Nadel ward stark abgelenkt. So wie das äufserste Roth sich der Säule näherte, nahm die Ablenkung allmälig ab, noch mehr, als das rothe Ende auf die Oeffnung fiel; endlich kehrte die Nadel sogleich auf Null zurück, als die rothe Region den unteren Theil der Säule gänzlich bedeckte. Jede Farbe des sichtbaren Spectrums erregte keine Wärme im Instrument, und eben so wenig alle Farben zusammen oder der Theil jenseits des Violett.

Ich wiederholte den Versuch mit einem grofsen, sehr vollkommenen Prisma von Guinand'schen Flintglase, aber ohne Erfolg. Diefs Guinand'sche Glas, das eigends für die achromatischen Linsen des Mikroskops gemacht wird, und viel weniger brechend ist als das von Bontemps, löscht zuvörderst mehr Wärmestrahlen von niedriger Temperatur aus, und dann vernichtet die Masse eines grofsen Prisma's einen andern Theil, so dafs das Maximum der Wärme sich in dem Roth, oder wenigstens dem Roth sehr nahe befindet. Was aber, besonders bei einem dicken Prisma, den Versuch fehlschlagen läfst, ist: dafs die Strahlen, welche in einem Kegel zur Oeffnung gelangen, nicht mehr als nahezu parallel in einer selben senkrechten Ebene berechnet werden können, wie im Fall das Prisma sehr dünn ist. Die Linse erzeugt überdiefs weit mehr Aberration, wenn eine grofse Höhe derselben wirksam gemacht ist, so dafs in einem, mit einem dicken Prisma erzeugten Spectrum dem Roth viel dunkle Wärme beigemengt ist.

Die beschriebene Vorrichtung hat den Vortheil, dafs man dem thermo-elektrischen Apparat während des Versuchs nicht nahe zu kommen oder ihn zu berühren braucht; es genügt, das an der Linse befestigte Prisma ein wenig von Süden nach Norden zu schieben.

Das schwarze Glas wäre also für die Wärme eine dunkelrothe Substanz, eine bis jetzt ziemlich seltene und vielleicht die einzige polirbare Substanz; denn der Kienrufs, welcher bei Ausbreitung auf Steinsalz dieselbe Eigenschaft besitzt, gestattet wegen des Mangels an Politur mehre Auslegungen.

XX. *Thermometrische Versuche über das Licht des neuen Kometen und über das Zodiakallicht; von Hrn. A. Matthiessen.*

(*Compt. rend. T. XVI p.* 686.)

Wenn Strahlung die einzige Fortpflanzungsweise der Wärme in grofse Fernen ist, so sendet der neue Komet keine merkliche Wärme zur Erde.

Am Montage, den 27. März d. J. Abends 8 Uhr zeigte ein gut polirter Hohlspiegel von 1 Meter Durchmesser mit einem sehr empfindlichen Luftthermometer im Brennpunkt keine Temperatur-Erhöhung an. Dennoch war eine Erhöhung merkbar als die Axe des Spiegels auf das Zodiakallicht gerichtet ward.

Am folgenden Abend stellte ich eine sehr gute thermoelektrische Säule von Hrn. Ruhmkopf, von 25 Paaren, in einer schwachen Vertiefung des Bodens zwischen dem Triumphbogen de l'Etoile und dem Bois de Boulogne auf, so dafs sie, abgerechnet einiges Gras im Umkreise von 2- bis 300 Meter, und ein kleines weifses Haus in 800 Meter Entfernung, mit einem einzigen Fach Fenster gegen Nordost, keinen irdischen Gegenstand sehen konnte.

Die Nadel des Galvanometers blieb auf Null als die Säule, versehen mit ihrem konischen Reflector, auf den Polarstern gerichtet ward. Eben so blieb sie auf Null als die Säule auf den Schweif des unter dem Orion stehenden Kometen eingestellt ward. Gegen den Kern hin zeigte sie 2 Grad. Allein der Wärme-Eindruck nahm langsam zu als die Säule, den Kern des Kometen vorüber, auf das Zodiakallicht gerichtet wurde. Unter den Plejaden: 10° Ablenkung, gegen die Basis des Zodiakallichts 12°; über dem Punkt des Sonnenuntergangs 5°. Um 9 Uhr, für den Komet das nämliche Resultat; unter den Plejaden: 8°; an der Basis des Zodiakallichts 12°; oberhalb des Punkts des Sonnenuntergangs 3°. Um 9½ Uhr 7°, 10°, 2° und dasselbe Resultat für den Komet.

Um die Empfindlichkeit des Apparats zu beurtheilen, genügt es zu wissen, dafs meine Hand, die, da sie auf feuchtes Gras gelegen hatte, ziemlich kalt war, aus 1 Meter Abstand die Nadel um 90° gegen die Hemmung trieb. Ohne Reflector bewirkte die Hand dasselbe aus einem Abstand von 25 Centimet. von der Oeffnung der Säule. Das kleine Haus, das vor dem Untergang der Sonne durch deren Strahlen erwärmt worden, stellte die Nadel um 8 Uhr auf 26°, um 8½ Uhr auf 21°. Dann erlosch das Licht, welches am Fenster brannte, und die Nadel fiel auf 19°. Um 9 Uhr 13°, um 9½ Uhr 9° Ablenkung.

Mit Ausnahme häufiger Störungen der Nadel, verursacht durch warme, oft am Körper fühlbare Luftströme, blieben diese, obwohl mehr als 40 Mal wiederholte Resultate constant.

Es überraschte mich zu sehen, dafs die Nadel, auf alle anderen Himmelsgegenden gerichtet, ruhig blieb; ich hatte erwartet, dafs die schiefen Theile des Himmels, wo die Schicht der Atmosphäre dicker ist, oder die Gegenden, welche viele Sterne enthalten, oder endlich die Wärme des bei Tage von der Sonne erwärmten Grases

oder Bodens einigen Eindruck machen würde. Man sieht daraus, wie wenig Wärme die elastischen Flüssigkeiten aussenden, und andererseits, dafs das Gras sich durch die Feuchtigkeit des Abends rasch und vollständig abkühlt.

Da die Wärme-Anzeige gegen das Zodiakallicht constant war, so blieb zu wissen, ob diese Wärme vielleicht vom Zodiakallicht oder davon herrühre, dafs die Atmosphäre gegen den Ort des Sonnenuntergangs hin wärmer sey (denn ferne Gegenstände konnten sie nicht zur Säule senden, da sie nicht in deren Gesichtskreis lagen). In der ersten Hypothese mufs die Zone des Zodiakallichts eine hohe Temperatur haben, da sie so ungemein locker ist.

Nachdem der Reflector von der Säule abgenommen, gab die Base des Zodiakallichts nur 2 bis 3 Grad Ablenkung; ein Grad rechts oder links nichts für den Kometen.

Das sehr brechende und farblose Flintglas, besonders das von Hrn. Bontemps zu achromatischen Mikroskop-Linsen verfertigte, welches ich anwandte, läfst bei kleinen Dicken mehr als drei Viertel der Wärmestrahlen aus Quellen von hoher Temperatur durch, dagegen fast nichts von denen aus einer Quelle unterhalb der Siedhitze.

Meine Linse hat 56 Centimeter Durchmesser und 16 Centimeter Brennweite. Vor die Basis des Zodiakallichts gestellt, vermehrte sie die Ablenkung der Nadel; sie blieb auf 4° stehen. Unterhalb der Plejaden sank sie etwas und blieb auf 2° stehen. Oberhalb des Punkts des Sonnenuntergangs sank sie auf Null.

Diefs Resultat entsprang zum Theil daraus, dafs das Zodiakallicht sich fast gänzlich auf die Säule concentriren konnte, während der Raum zur Linken oder Rechten zu ausgedehnt ist, um eine merkliche Zunahme zu bewirken. Allein es ist auch einleuchtend, dafs die Wärmezunahme nicht durch das Flintglas hin merkbar seyn

konnte, ohne dafs nicht die Quelle eine hohe Temperatur besafs. Die 5 Grad Ablenkung in dem Versuch mit dem Reflector wären also gröfstentheils von der warmen Atmosphäre erzeugt, und also vom Flintglase vernichtet worden, während die 15 Grad gegen das Zodiakallicht hin hauptsächlich von diesem herrührten.

Mit dem Reflector versehen lenkt die Säule die Nadel ebenfalls 15 Grad ab, wenn man in der Entfernung von etwa 10 Meter ein brennendes Talglicht aufstellt. Diefs zeigt, wie geringfügig die vom Zodiakallicht ausgesandte Wärmemenge ist, und dafs der Einflufs des Kometen auf unsere Temperatur in der That unwahrnehmbar seyn mufs.

XXI. *Entdeckung eines mächtigen Klumpens von gediegenem Golde im südlichen Ural.*

(Aus dem kürzlich erschienenen dritten Bande von Hrn. v. Humboldt's Werke: *Asie centrale* (*p.* 597)).

An mehren Stellen meines Werks (*T. I p.* 491, 497, 511 und 525) war die Rede von den reichen Alluvionen zu *Tzarevo-Alexandrovski*, bei *Miask*, im südlichen Ural, wo während der Anwesenheit des Kaisers Alexander eine Goldmasse von 10 Kilogrammen gefunden ward. Das Gewicht derselben war indefs 4½ Kilogrammen geringer als das des berühmten, von allen Beschreibern der *Conquista* erwähnten *Grano de Oro* von Haïti, der am 29. Juni 1502 bei dem Schiffbruch von *Bobadilla* in den Ocean versank, nicht beim *Cap Beata*, wie Oviedo sagt, sondern beim *Cap Engano*, dem östlichsten von Haïti (Siehe mein *Examen critique de la géographie*, *T. III p.* 331). In den Alleghanys (Grafschaft d'Anson, Nord-Carolina) ist sogar, nach der

Angabe eines unterrichteten Reisenden, Hrn. Köhler, im J. 1821 in einer, Grauwacke bedeckenden Alluvion, ein Klumpen von 21,7 Kilogrammen gefunden, der indefs noch unter dem bliebe, welchen *angeblich* der Sultan von Sambas auf Borneo besitzt.

Auf derselben Lagerstätte, wo im J. 1826 eine Goldmasse von 10,118 Kilogrm. (24 Pfund und 68 Solotnik russisch) gefunden ward, hat man im November 1842 einen Klumpen von

36,02 Kilogrammen

entdeckt, und seitdem bereits im K. Bergcorps zu St. Petersburg niedergelegt. Hr. Kokscharoff, unterrichteter und eifriger Mineraloge, welcher Hrn. Murchison, Hrn. de Verneuil und den Grafen Keyserling auf ihrer Expedition in den Ural begleitete, hatte die Güte, mir aus dem officiellen (russischen) Journal der Manufacturen und Künste (1842 Dec. 9) folgende Notiz auszuziehen:

»Die Goldalluvionen vom *Tzarevo-Nicolaefsk* und *Tzareva-Alexandrofsk*, die schon eine Ausbeute von 400 Pud (6552 Kilogrm.) geliefert hatten, schienen i. J. 1837 erschöpft zu seyn. Man begann daher in der Nähe mit neuen Schürfen, vorzüglich am Bache *Taschku-Targanka*, und diese führten bald zur Entdeckung eines Goldsandlagers von sehr reichem Gehalt, aber sehr beschränkter Ausdehnung. Nachdem dieses Lager rasch abgebaut worden, liefs man einen Teich ab, dessen Wasser zum Waschen des Sandes gedient hatte, und untersuchte das Bett desselben. Diese Untersuchungen ergaben Alluvionen von mehr als 8 Solotnik in 100 Pud. Das ganze Thal der *Taschku-Targanka* wurde ausgebeutet, mit Ausnahme der Stellen, wo die *Waschhütten* errichtet waren. Im J. 1842 beschlofs man diese Hütten abzutragen, und nachdem man Schichten von erstaunlichem Reichthum, die, auf geringer Erstreckung, bis 70 Solotnik auf 100 Pud Sand enthielten, aufgefunden hatte, entdeckte man am 7. No-

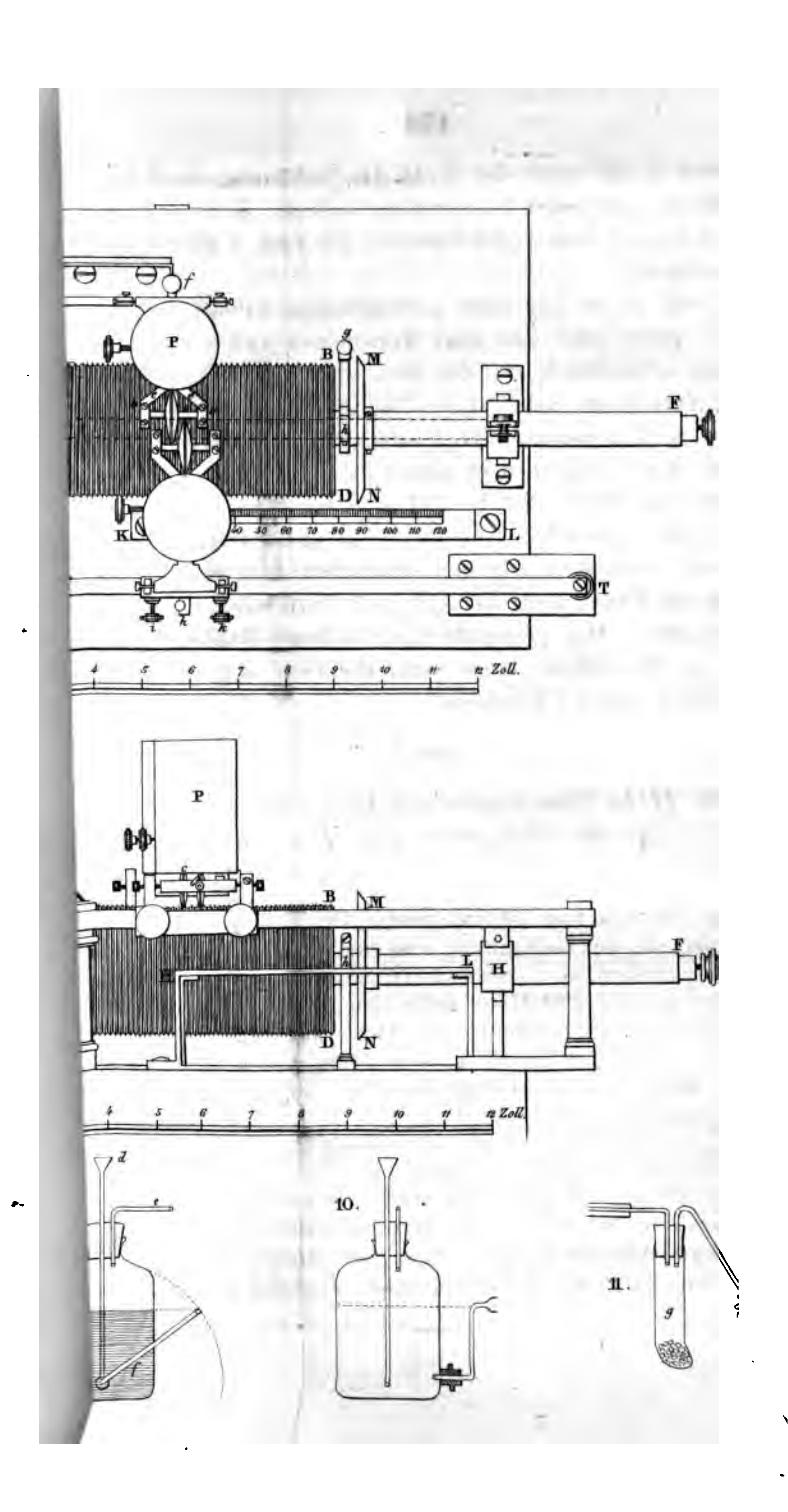
vember 1842 unter der Erde des Gebäudes, in 3 Meter Tiefe, auf einer Dioritschicht ruhend, den ungeheuren Klumpen von 36,02 Kilogrm. (2 Pud, 7 Pfund und 92 Solotnik).

Die Masse hat eine wellenförmige Oberfläche, ist etwas porös und von aller Gangmasse entblöfst. Der gröfste *Platinklumpen*, der bisher in den platinführenden Alluvionen von Nijnei-Tagilsk gefunden worden, wiegt 8,33 Kilogrm. (20 Pfund und 34 Solotnik russ. Vergl. Rose, Reise nach dem Ural, dem Altai und dem Kaspischen Meer, Bd. I S. 41 und Bd. II S. 39).

Nach officiellen Angaben sind im J. 1842, bis zu Anfange Decembers, in den sibirischen Alluvionen, ostwärts des Urals, mehr als 479 Pud (7846 Kilogrm.) Gold gewonnen. Die gesammte Goldausbeute Rufslands hat sich in demselben Jahre wahrscheinlich auf 970 Pud (15889 Kilogrm.) belaufen.

XXII. *Hohe Temperatur am Boden eines Schachts in der Maremma von Toscana.*

Zwei Miglien von *Monte Massi*, Provinz *Grosseto*, ist zum Behufe der Gewinnung von Steinkohlen ein Schacht niedergetrieben, der gegenwärtig eine Tiefe von 342 Meter hat und bis 289 Meter unter den Meeresspiegel reicht. Hr. Matteucci, begleitet von Hrn. Pilla und von Hrn. Dr. Bunsen aus Marburg, hat daran folgende Temperatur beobachtet. Mittags in freier Luft, an der Erdoberfläche 16°,3 C. In 123 Met. Tiefe, die Luft 25°; unten in 342 Meter Tiefe, das Gestein 39°,2 C.! Der Schacht ist trocken, sehr luftig, und es arbeiteten, weil gerade die Zeit der Malaria war, nur zwei Mann darin. Ein anderer Schacht, einige Miglien weiter, der zu zwei Steinkohlenflötzen führte, zeigte, am Boden, in 68 Meter Tiefe 25°,8 C. (*Compt. rend. T. XVI p.* 937.)


P
B
M
F
D
N
K
L
T
Zoll.
P
B
M
F
L
H
D
N
Zoll
10.
11.

1843. ANNALEN №. 6.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND LIX.

I. *Beobachtungen über Zurückwerfung und Beugung des Schalles; von A. Seebeck.*

(Aus dem Programm der technischen Bildungsanstalt zu Dresden, 1843, mitgetheilt vom Hrn. Verfasser.)

1) Die folgenden Beobachtungen betreffen ein Paar Fragen, die sich mir bei Gelegenheit der interessanten Versuche darboten, welche N. Savart über die Zurückwerfung des Schalles angestellt hat, und welche man in diesen Annalen Bd. XLVI, S. 458 mitgetheilt findet. Um die Aufgabe, welche ich mir gestellt, zu bezeichnen, mufs ich einige Bemerkungen über diese letzteren Versuche vorausschicken.

2) Wenn man während eines andauernden Geräusches das Ohr einer Wand nähert, welche dasselbe zurückwirft, so bemerkt man, dafs aus dem Geräusche ein Ton von bestimmter Höhe hervortritt und dafs derselbe um so höher wird, je mehr man das Ohr der Wand nähert. Die Ursache dieser Erscheinung läfst sich auf einen anderen, einfacheren Fall zurückführen, mit welchem wir es hier hauptsächlich zu thun haben.

Wenn nämlich in einigem Abstande von einer Wand ein Ton von bestimmter Höhe erzeugt wird, und man bewegt während der Dauer dieses Tones das Ohr längs der Normalen, welche von dem tönenden Körper nach der Wand geht, so trifft man abwechselnd Stellen, wo der Ton stärker, und solche, wo er schwächer ist. Die ersteren Stellen werden *Knoten*, die letzteren *Bäuche* genannt. Sie zeigen stets für jeden Ton eine bestimmte unveränderliche Lage in Beziehung auf die Wand, und ändern dieselbe auch dann nicht, wenn der tönende Kör-

per von der Wand weiter entfernt oder ihr genähert wird. N. Savart hat ihre Abstände von der Wand für verschiedene Töne gemessen. Ehe wir jedoch von den Resultaten dieser Messungen sprechen, ist es nöthig, über die Ursache dieser Erscheinung Einiges zu sagen.

3) Denkt man sich zwei Wellenzüge von gleicher Wellenlänge in gerade entgegengesetzter Richtung fortschreitend, so müssen in dem Raume, wo beide sich begegnen, Interferenzen entstehen, so dafs der eine Wellenzug durch den andern an gewissen Stellen verstärkt, an andern geschwächt wird.

In Fig. 1 Taf. II ist der eine Wellenzug durch die ausgezogene, der andere durch die punktirte Linie so vorgestellt, dafs die Abscissenlinie AD die Linie bezeichnet, auf welcher beide Züge gehen, die Ordination der Curven aber die Ablenkungen der Lufttheilchen von ihrer Gleichgewichtslage (oder auch, wenn man will, ihre Geschwindigkeiten) vorstellt. In dem Augenblicke, wo die beiden Züge sich in der in Fig. 1 Taf. II gezeichneten Lage befinden, heben sie sich, wenn sie von gleicher Stärke sind, in allen Punkten auf. Denkt man sich aber die ausgezogene Wellenlinie um eine Viertelwellenlänge nach links, und die punktirte um eben so viel nach rechts fortgerückt, so sind beide in die Lage gekommen, welche Fig. 2 Taf. II vorstellt, und in diesem Falle ist die Bewegung jedes Lufttheilchens doppelt so grofs, als sie vermöge jeder der beiden einzelnen Wellen seyn würde. In den Punkten M, N, O liegt das Maximum der Bewegung; unter allen Punkten der Linie AD sind sie es, welche die gröfste Ablenkung von ihrer Gleichgewichtslage (oder die gröfste Geschwindigkeit) erlangen. Die Punkte A, B, C, D dagegen bleiben beständig in Ruhe, denn ihre Bewegung ist nicht nur in den beiden Augenblicken, auf welche sich die beiden Figuren beziehen, gleich Null, sondern man überzeugt sich leicht, dafs sie auch in allen dazwischenliegenden Augenblicken beständig gleich Null ist, indem an diesen Stellen stets zwei

gleiche und entgegengesetzte Bewegungen zusammentreffen. Es entsteht auf diese Weise aus dem Begegnen zweier gleicher Wellenzüge von gerade entgegengesetzter Richtung der Zustand einer sogenannten stehenden Schwingung. (Vergl. die Wellenlehre von E. H. Weber und W. Weber, §. 15—17.)

Haben die beiden Wellenzüge bei gleicher Wellenlänge ungleiche Stärke (Schwingungsamplitude), so wird die Bewegung der Punkte *A*, *B*, *C*, *D* zwar nicht Null, aber doch ein Minimum, und die der Punkte *M*, *N*, *O* bleibt ein Maximum. Die Amplitude wird in *A*, *B*, *C*, *D* gleich der Differenz der beiden einzelnen Amplituden, und wächst von da bis zu den Punkten *M*, *N*, *O*, wo sie gleich der Summe jener beiden Werthe ist. Von dieser Art ist z. B. die Bewegung der tönenden Luftsäule in einem Blaseinstrument.

4) Wenden wir dies nun auf die Versuche von N. Savart an, so erkennen wir leicht, dafs die vom tönenden Körper ausgehenden Wellen mit den von der Wand bereits zurückgeworfenen in dieser Weise interferiren müssen. Die directen und die ihnen begegnenden zurückgeworfenen Wellen bilden die beiden entgegengesetzten Züge; die Stellen der Schwingungsminima sind die Knoten, und die der Maxima die Bäuche. Da die zurückgeworfenen Wellen schwächer sind, als die directen, so wird die Bewegung in den Knoten nicht Null, sondern nur sehr geschwächt seyn.

Es erhellt, dafs die Zwischenräume zwischen je zwei auf einander folgenden Knoten, *AB*, *BC*, *CD* gleich einer halben Wellenlänge seyn müssen. Hiermit stimmen Savart's Beobachtungen vollständig überein, denn er fand bei einer grofsen Anzahl von Versuchen jene Zwischenräume stets von der angegebenen Gröfse, mit Differenzen, welche nur auf Rechnung der zufälligen Ungenauigkeiten der Beobachtung zu setzen sind.

5) Was dagegen die Abstände der Knoten (und

ebenso die der Bäuche) von der Wand betrifft, so geben Savart's Versuche ein Resultat, welches mit dem, was man *a priori* zu erwarten hat, nicht in Uebereinstimmung zu stehen scheint.

Nach der Theorie mufs man erwarten, und das Verhalten gedackter Pfeifen bestätigt, dafs bei der Zurückwerfung der Schallwellen von der Wand sich die positive Schwingung in eine negative verwandelt (z. B. in Fig. 1 Taf. II *Aa* in *Aa'*) [1]). Ist dies der Fall, so kann man den Punkt *A* in der Fig. 1 und 2 Taf. II als den Ort der Zurückwerfung, und die durch *A* gezogene senkrechte Linie als die zurückwerfende Wand betrachten. Man wird alsdann die Abstände der Knoten *B*, *C*, *D* von der Wand = 1, 2, 3... halben Wellenlängen vermuthen, ganz vergleichbar der Bewegung der Luftsäule in einer gedackten Pfeife, die ihre Schwingungsknoten in *B*, *C*, *D* hat, dagegen die Abstände der Bäuche = 1, 3, 5... Viertelwellenlängen. Mit Beziehung auf die allgemeinen Interferenzprincipien kann man dasselbe auch so vorstellen: Da bei der Zurückwerfung das Vorzeichen der Geschwindigkeit oder Ablenkung wechselt, so müssen sich die beiden Wellenzüge überall da aufheben oder schwächen, wo ihr Gangunterschied eine gerade Anzahl von halben Wellenlängen beträgt, und verstärken, wo er eine ungerade Anzahl von halben Wellenlängen ist. Da nun der Gangunterschied der directen und der zurückgeworfenen Wellen in irgend einem Punkte = dem Wege von da bis zur Wand und wieder zurück, also = dem doppelten Abstande des Punktes von der Wand ist, so müssen die Knoten da erwartet werden, wo der Abstand

1) Die Theorie läfst allenfalls bei dieser Umkehrung des Vorzeichens zugleich eine kleine Verzögerung der Welle erwarten, die aber durchaus unmerklich zu seyn scheint; wenigstens lassen die Versuche von Hopkins über die Lage der Knoten in einer gedackten Pfeife durchaus keine solche Verzögerung bemerken. (S. diese Annalen Bd. XLIV, S. 619.)

von der Wand eine gerade Anzahl von Viertelwellenlängen ist, und die der Bäuche, wo er eine ungerade Anzahl von Viertelwellenlängen beträgt.

6) Hiermit stimmen nun Savart's Versuche nicht überein. Er fand den Abstand des ersten Knotens von der Wand nur ungefähr $\frac{5}{8}$ einer halben Wellenlänge; somit liegt dieser Knoten, und mit ihm alle übrigen, um ungefähr $\frac{3}{8}$ Wellenlängen von den Punkten entfernt, wo man sie vermuthen sollte. Ebenso fand er den Abstand des ersten Bauches kleiner, als eine Viertelwellenlänge. Man könnte hiernach vermuthen, dafs die im vorhergehenden §. zum Grunde gelegte Annahme über das Verhalten der Welle beim Zurückwerfen nicht die richtige sey, allein es wird zuvor zu untersuchen seyn, ob nicht jener Widerspruch zwischen Theorie und Erfahrung nur scheinbar und auf eine andere Quelle zurückzuführen sey.

7) Ich habe bereits an einem andern Orte (Repertorium der Physik Bd. VI, S. 24) eine Vermuthung ausgesprochen, woher dieser Widerspruch rühren könne. Savart hat nämlich die Beobachtungen so angestellt, dafs er das eine Ohr verstopfte und das andere der reflectirenden Wand zukehrte; wenn er dann mit dem Gehöre die Stelle, wo der Schall am schwächsten oder am stärksten erschien, aufgesucht hatte, so mafs er die Entfernung des Ohrs von der Wand, und rechnete zu dem gemessenen Abstande noch 1 Zoll hinzu, um die Entfernung zu erhalten, in welcher sich das Labyrinth, als der eigentliche Sitz der Empfindung, von der Wand befindet. Bei dieser Art der Beobachtung gelangen die zurückgeworfenen Wellen gerade in das Ohr, die directen aber müssen erst um den Kopf des Beobachters herumgehen, um sich in das von ihnen abgewendete Ohr zu ergiefsen. Man wird demnach, um den Gangunterschied beider Wellenzüge zu erhalten, nicht nur den 1 Zoll, welchen Savart hinzuzählt, wieder abziehen, sondern auch den Umweg, welchen die directen Wellen um den Kopf herum

zum Ohre zu machen haben, in Rechnung bringen müssen. Dadurch berechnet sich aber der gemessene Abstand des ersten Knotens von der Wand noch kleiner, als ihn Savart angiebt, und wird ungefähr $\frac{1}{4}$ Wellenlänge. Es ist also damit die Uebereinstimmung zwischen dem Versuche und der Theorie noch nicht hergestellt. Allein hier kommt noch ein anderer Umstand in Betracht.

8) Wir sind bis jetzt ganz unbekannt mit dem Verhalten des Schalles bei der Beugung. Namentlich besitzen wir keine Erfahrungen über die Frage, auf welche es hier ankommt, nämlich: Wird mit der Beugung der Schall*strahlen* auch die Richtung der *Schwingungen* umgebogen, oder bleibt die letztere ihrer ursprünglichen Richtung parallel? — Nimmt man das Erstere an, so scheinen sich die in Rede stehenden Versuche genügend aufzuklären. Allein diese Annahme darf, so lange ihr eine anderweitige Begründung fehlt, nur als eine Hypothese angesehen werden, und dies um so mehr, da sie durch gewisse Versuche von F. Savart zwar nicht ausgeschlossen, aber doch eher unwahrscheinlich gemacht wird.

Man mufs nämlich, wie bei jeder Wellenbewegung, so auch bei den Schallwellen die Richtung der Schwingungen von der Richtung der Fortpflanzung (oder des Schallstrahls) unterscheiden. Bei grofsen Entfernungen mufs nach Poisson die erstere immer in die letztere übergehen. Auf geringe Entfernungen aber fand F. Savart (*Ann. de Chim. et de Phys.*, Bd. XXXI, S. 238, Schweigger-Seidel's Jahrb., Bd. XXI., S. 298) die Richtung der Schwingungen in der Fortpflanzungswelle parallel den Schwingungen des tönenden Körpers. Wie es sich daher verhalten werde, wenn die auf einen ziemlichen Abstand fortgepflanzten Schallstrahlen umgebogen werden, ob die dem Strahl bereits parallel gewordene Schwingungsrichtung auch mit demselben umgebogen wird, oder ob sie, wie bei F. Savart's Versuchen, Schwingungen erzeugt, die ihr parallel sind, dies mufs als sehr zweifelhaft angesehen werden.

Es scheint mir von Interesse zu seyn, die Zurückwerfungs-Versuche von N. Savart so abzuändern, dafs dadurch nicht nur jene Dunkelheit in Betreff der Abstände der Knoten von der Wand aufgehellt würde, sondern auch die in diesem §. berührte Frage über das Verhalten des Schalles bei der Beugung eine entscheidende Antwort erhielte.

9) Da ich den Einflufs zu vermeiden wünschte, welchen bei den genannten Versuchen der Kopf des Beobachters auf den Erfolg haben mufste, so ersetzte ich das Gehörorgan durch eine kleine ausgespannte Membran von Goldschlägerhäutchen oder von sehr dünnem Kaoutchouk.

Um zuerst die Orte der Knoten unter den einfachsten Bedingungen festzustellen, spannte ich eine solche Membran in einem hölzernen *Ringe* aus. Der Durchmesser der im Lichten ausgespannten Membran betrug 1½ Zoll, und mit Einschlufs des Holzringes der Durchmesser des ganzen Apparates 2 Zoll. Eine solche Membran wird, wie man weifs, sehr leicht durch einen in ihrer Nähe tönenden Körper mit in Schwingung versetzt, am meisten dann, wenn der Ton mit dem, welchen sie selbst beim Anschlagen giebt, im Einklange steht. Da aber die Membram für den vorliegenden Zweck senkrecht aufgestellt werden sollte, so konnte sie nicht, wie man wohl sonst pflegt, mit Sand bestreut werden. Ich hing daher an ihr ein oder ein Paar ganz leichte Pendelchen auf, gebildet aus einem einfachen Coconfaden, an dessen einem Ende ein Tröpfchen Siegellack, nicht gröfser als ein Stecknadelknopf, angeschmolzen ist, und dessen anderes Ende am Umfange der Membran befestigt wird, so dafs, wenn der Ring senkrecht steht, die herabhängenden Pendelchen den mittleren Theil der Membran berühren. Durch die leisesten Schwingungen der letzteren werden die Pendelchen in eine lebhafte hüpfende Bewegung versetzt, und es wird durch diese Aufstellung die Empfindlichkeit des Apparates so grofs, dafs ein Ton von sehr mäfsiger Stärke, z. B. der einer gedackten Labialpfeife

auf eine Entfernung von 20 Fufs, und unter günstigen Umständen noch beträchtlich weiter, durch eine sehr sichtbare Bewegung der Pendelchen angezeigt wird.

Der Ring ist auf einem schmalen vertikalen Ständer so befestigt, dafs die Membran der zurückwerfenden Wand parallel steht. Durch Hin- und Herschieben des Ständers auf einem langen, sehr schmalen Tische kann sie der Wand genähert oder von ihr entfernt werden, und zwar so, dafs sie dabei beständig auf der vom tönenden Körper nach der Wand gezogenen Normalen bleibt. Auf diese Weise befindet sich in dem Raume zwischen dem tönenden Körper und der Wand nur der Ständer mit der Membran, und es gelangt der Schall zur Wand so gut als ganz ungehindert. Die Membran aber ist nach beiden Seiten hin frei und wird auf der einen Seite von den directen, auf der entgegengesetzten von den zurückgeworfenen Schallwellen getroffen. Wo nun diese beiden Wellenzüge in gleichem Sinne auf die Membran wirken, da wird dieselbe in lebhafte Schwingung versetzt, wo aber jene entgegengesetzt wirken, da bleibt diese in Ruhe. Wenn man daher, während der Ton angegeben wird, die Membran nach und nach von der Wand entfernt, so gelangt man abwechselnd an Stellen, wo die daranhängenden Pendelchen in Ruhe bleiben, und an solche, wo sie sehr lebhaft springen. Da nun hier jener Einflufs, den die Beugung haben würde, ganz wegfällt, weil beide Seiten der Membran auf gleiche Weise von den beiden interferirenden Wellenzügen getroffen werden, so müssen die Stellen, wo die Membran nicht auf die Pendelchen wirkt, die wahren Knoten, und die, wo sie am stärksten darauf wirkt, die Bäuche seyn, eben so, oder doch fast ebenso (vergl. §. 16. Anmerkung), wie wenn zwischen der Wand und dem tönenden Körper sich nur Luft befände. Das Resultat dieser Versuche mufste daher darüber entscheiden, ob an der oben §. 5. bezeichneten Annahme über das Verhalten der Wellen bei der

Zurückwerfung eine Modification zu treffen sey, oder nicht.

10) Die Versuche, welche ich zu diesem Behufe angestellt habe, sind theils im Saale des mathematischen Salons zu Dresden, theils auf der Gallerie desselben, theils auch in einem Wohnzimmer ausgeführt. Bei den Versuchen im Saale diente mir als zurückwerfende Wand eine starke ebene Tischplatte von 4 Fufs 4 Zoll in's Gevierte, welche vertikal an einer Stelle aufgerichtet war, wo ein störender Einflufs von den Wänden des Saales nicht zu befürchten stand. Um jedoch den Gedanken an einen solchen Einflufs ganz auszuschliefsen, ist ein Theil der Versuche auf der Gallerie des Salons gemacht. Eine kreisrunde Holzplatte von $3\frac{1}{2}$ Fufs Durchmesser wurde als reflectirende Wand vertikal aufgestellt [1]); sonst aber befanden sich hier gar keine zurückwerfenden Wände in der Nähe. Bei einigen wenigen Beobachtungen, die ich bei mir im Zimmer gemacht habe, diente die Mauer als zurückwerfende Wand.

11) Bei den Versuchen wurde der Ton einer Glocke oder einer Labialpfeife durch einen Gehülfen erregt. Die Höhe der Töne bestimmte ich nachher durch Vergleichung mit dem Monochord. Eine Stahlsaite, welche in fast vertikaler Richtung über einen festen und einen beweglichen Steg lief, war mit 5615,75 Grammes $= P$. gespannt. 36 Par. Zoll dieser Saite, bei derselben Spannung gemessen, wogen 0,6005 Gramme, also 1 Zoll $=$ 0,0166805 Gramme $= p$. Der bewegliche Steg wurde verschoben, bis der Ton der Saite mit dem zu bestimmenden Tone im Einklange war, und der Abstand der beiden Stege $= L$ ge-

1) Diese Holztafel ist eigentlich nicht ganz eben, sondern bildet, indem sie zugleich vergoldet ist, einen äufserst flachen Hohlspiegel, da jedoch der Radius desselben gegen 40 Fufs beträgt, und die Abstände, bis zu welchen sich meine Beobachtungen erstrecken, immer beträchtlich kleiner sind, so kann dieser Umstand die Resultate nicht merklich abändern.

messen; hieraus berechnet man die Zahl der Schwingungen[1]) nach Taylor's Formel:

$$N=\frac{1}{2L}\sqrt{\frac{gP}{p}}.$$

Ich werde bei den nachfolgenden Versuchen für die benutzten Töne die Schwingungszahl N und zugleich die Wellenlänge λ angeben, welche $=\frac{V}{N}$ wenn V die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles in der Luft bezeichnet; diese habe ich, da alle Versuche bei Temperaturen zwischen $+26^\circ$ und $+32^\circ$ C angestellt sind, zu 1080 Par. Fuſs angenommen.

12) Versuche über die Lage der Knoten und Bäuche, ermittelt durch die Membran im Ringe.

Erster Versuch, im Saale.

Ich bediente mich, wie Savart gethan hat, einer Glocke, die mit dem Bogen stark gestrichen wurde, und deren Ton noch durch die Luftresonanz eines Gefäſses verstärkt wurde. Der Ton der Glocke ist ungefähr $\overline{\overline{e}}$, oder genauer $N=661$ ganze Schwingungen; die halbe Wellenlänge $\frac{1}{2}\lambda=10{,}14$ rhein. Zoll. Die Glocke war an einem Ende des Saales, 67 Fuſs von der zurückwerfenden Wand aufgestellt. Ungeachtet dieses beträchtlichen Abstandes waren doch die Schwingungen der Membran in der Nähe der reflectirenden Wand sehr sichtbar und hörten nur nahe bei den Knoten ganz auf. Ich habe nur die Abstände der ersten Knoten von der Wand gemessen, weil diese allein für die in Rede stehende Frage entscheidend sind. Ihre Abstände von der reflectirenden Wand fand ich wie folgt:

1.	Knoten	10,3	rhein.	Zoll.
2.	-	20,6	-	-
3.	-	31,5	-	-

1) Ich rechne stets einen Hin- und Hergang zusammen für eine (ganze) Schwingung. Vergl. diese Annalen, Bd. XL, S. 539.

4. Knoten	42	rhein. Zoll.
5. -	51	- -
6. -	61	- -

Die Zahlen für die drei ersten Knoten sind Mittelwerthe aus mehreren Beobachtungen, welche selten um mehr als 1 Zoll von einander differiren.

Vergleicht man diese Zahlen unter einander, so sieht man, dafs sie sehr nahe denen der natürlichen Zahlenreihe proportional sind, wie aus folgender Zusammenstellung in die Augen fällt:

1. Knoten	$10{,}3 = 1 \times 10{,}3$
2. -	$20{,}6 = 2 \times 10{,}3$
3. -	$31{,}5 = 3 \times 10{,}5$
4. -	$42 = 4 \times 10{,}5$
5. -	$51 = 5 \times 10{,}2$
6. -	$61 = 6 \times 10{,}2$

Man sieht hieraus, dafs nicht nur die Abstände zwischen den Knoten einander gleich sind, sondern auch der Abstand des ersten Knotens von der Wand ganz dieselbe Gröfse hat, wodurch die in §. 5. zum Grunde gelegte Ansicht von der Zurückwerfung des Schalles volle Bestätigung erhält. Auch treffen die Zahlen sehr nahe mit der aus der Tonhöhe berechneten halben Wellenlänge von 10,14 rhein. Zoll zusammen.

Zweiter Versuch, auf der Gallerie des Salons.

Obgleich die Regelmäfsigkeit der vorstehenden Resultate den Gedanken ausschliefst, dafs bei den Versuchen im Saale die Zurückwerfung von den Wänden desselben einen störenden Einflufs gehabt haben könne, so habe ich doch, um mich in dieser Beziehung ganz sicher zu stellen, den Versuch mit derselben Glocke auch im Freien, auf der Gallerie des Salons wiederholt. Die Resultate waren ganz übereinstimmend, und differirten meistens von denen im Saale um weniger als 1 Zoll. Da aber die Beobachtungen im Freien jedesmal unterbrochen werden müssen, so oft ein leichter Wind die Pendelchen

an der Membran ein wenig in Bewegung setzt, so habe ich es vorgezogen, noch einige Versuche mit Tönen von anderer Höhe im eingeschlossnen Raume anzustellen.

Bei den folgenden Versuchen habe ich den Ton der Glocke durch den einer sogenannten Stimmpfeife ersetzt, d. h. einer hölzernen Labialpfeife, die durch einen verschiebbaren Stempel zu einer gedackten von beliebig veränderlicher Länge gemacht wird. Der Ton ist zwar viel schwächer als der der Glocke, aber man hat die Bequemlichkeit, jede beliebige Tonhöhe nehmen zu können, und braucht daher nicht die Membran nach dem Tone zu stimmen, sondern kann den zurückzuwerfenden Ton nach der Stimmung der Membran richten. Die Empfindlichkeit der letzteren bleibt auch für diesen schwächeren Ton noch so grofs, dafs die Pfeife der Wand nicht näher, als etwa 30 Fufs gebracht zu werden braucht.

Dritter Versuch, in einem Zimmer von mäfsiger Gröfse; Zurückwerfung von der Mauer; Ton der Stimmpfeife $\overline{\overline{d}}$, genauer $N=575$; halbe Wellenlänge $=11,3$ Pariser Zoll.

Abstand des 1. Knoten von der Wand: $11\frac{3}{4}$ Par. Zoll.
- - 2. - - - - $23\frac{3}{8}$ - -
$=2\times 11,7$.

Vierter Versuch, in demselben Raume; Ton der Stimmpfeife $\overline{\overline{cis}}$, $N=540$; $\frac{1}{2}\lambda=12,0$ Par. Zoll.

Abstand des 1. Knoten von der Wand: 13 Par. Zoll.
- - 2. - - - - $24\frac{5}{8}$ - -
$=2\times 12,31$.

Auch in diesen beiden Versuchen ist der Abstand des ersten Knotens sehr nahe gleich der halben Wellenlänge, und der des zweiten doppelt so grofs.

Fünfter Versuch, im Saale des math. Salons; Ton der Stimmpfeife $\overline{cis}$, genauer $N=279$; halbe Wellenlänge, $\frac{1}{2}\lambda=24,1$ rhein. Zoll, Viertelwellenlänge $=12,0$ rhein. Zoll. Ich mafs zuerst den Abstand der beiden ersten

Knoten von der Wand, indem ich den Gehülfen, welcher die Pfeife anbliefs, so weit wegtreten liefs, dafs die Pendelchen an der Membran nur ganz in der Nähe der Knoten bewegungslos blieben. Hierauf nahm ich die Abstände der Bäuche, indem theils die Empfindlichkeit der Membran durch eine etwas veränderte Stimmung derselben, theils der Ton der Pfeife selbst durch eine etwas gröfsere Entfernung des Gehülfen so weit geschwächt wurde, dafs die Pendelchen nur noch in der Nähe der Bäuche eine merkliche Bewegung machten. Die Zahlen, welche ich als Mittelwerthe aus mehreren sehr gut unter sich stimmenden Messungen erhielt, geben folgende Abstände von der Wand:

1. Bauch	12,4	rhein.	Zoll	$=1\times12{,}4$
1. Knoten	24,6	-	-	$=2\times12{,}3$
2. Bauch	37,75	-	-	$=3\times12{,}6$
2. Knoten	50,4	-	-	$=3\times12{,}6$

Vergleicht man die Zahlen der letzten Columne mit dem aus der Tonhöhe berechneten Werthe von $\frac{1}{4}\lambda$, so sieht man, dafs die Abstände der Knoten von der Wand nahebei die geraden Vielfachen, und die der Bäuche die ungeraden Vielfachen der Viertelwellenlänge sind, d. h. die Knoten liegen wie bei den vorhergehenden Versuchen, und die Bäuche befinden sich auf der Mitte zwischen je zwei Knoten. Der Abstand des ersten Bauchs von der Wand ist halb so grofs, als sein Abstand vom nächsten Bauche.

13) Aus den im vorigen §. beschriebenen Versuchen geht mit Evidenz hervor, dafs, wenn die Lage der Knoten und Bäuche mit der im Ringe eingespannten Membran untersucht wird, die Abstände derselben *von der Wand* sich anders finden, als Savart sie bei der Beobachtung mit dem Ohre gefunden hat, dagegen die Abstände der Knoten und Bäuche *von einander* in beiden Fällen ähnlich gefunden wurden. Bei der von mir gewählten Art der Beobachtung findet sich der Abstand des ersten Knotens

von der Wand eben so grofs, als die der Knoten von einander, und der Abstand des ersten Bauches halb so grofs, nämlich jener eine halbe, dieser eine Viertel-Wellenlänge. Letzteres ist eben das, was man nach der Theorie erwarten mufs, und es erhält dadurch die in §. 5. zum Grunde gelegte Annahme über die Zurückwerfung des Schalles vollkommene Bestätigung.

14) Nachdem mir hierüber kein Zweifel geblieben war, ging ich an die Untersuchung der in §. 8. berührten Frage, ob mit der Richtung des Schallstrahls auch die Richtung der Schwingungen umgebogen werde.

Ich construirte zu diesem Zwecke folgenden Apparat, welchen die Fig. 3 Taf. II in halber Gröfse im Längendurchschnitte zeigt.

Ueber die Oeffnung eines starken Porzellangefäfses *AAA* ist eine dünne Membran *aa* gespannt, an welcher ein Paar leichte Pendelchen hängen, wie bei den vorhergehenden Versuchen. Auf den Umfang dieser Membran ist ein hohler Glascylinder *caac* aufgesetzt, und bei *bb* an dem Porzellangefäfs mit Wachs so befestigt, dafs alle Fugen dicht zugedeckt sind. Auf den andern Rand *cc* dieses Cylinders ist eine Art Trichter *ddee* aufgesetzt, welcher ebenfalls aus Wachs gebildet ist. Der Schall kann zu der Membran nur durch diesen Trichter gelangen, da die Fortpflanzung durch die festen Theile des Apparates äufserst unvollkommen ist. Erzeugt man nun einen Ton in hinreichender Entfernung von der Wand, und stellt zwischen der Tonquelle und der Wand den beschriebenen Apparat so auf, dafs der Trichter gegen die Wand gekehrt ist, so mufs der directe Schall, welcher z. B. in der Figur von rechts her kommt, erst an dem Gefäfse vorbeigehen, und dann bei *dd* umgebogen werden, um durch den Trichter gegen die Membran in einer seiner ursprünglichen Richtung entgegengesetzten Bahn geführt zu werden; dagegen tritt der zurückgeworfene Schall, welcher von links her kommt, geradezu in

den Trichter, ohne ein solches Umbiegen erlitten zu haben. Beide Wellenzüge müssen auch hier interferiren, und die Pendelchen an der Membran, die durch den Glascylinder beobachtet werden können, werden anzeigen, wo die Knoten und wo die Bäuche liegen. Bleibt die Richtung der Schwingungen bei der Fortpflanzung sich parallel, auch dann, wenn der Schallstrahl umgebogen wird, so müssen die Knoten und Bäuche hier ebenso liegen, wie bei den vorhergehenden Versuchen. Wird hingegen mit dem Umbiegen des Schallstrahls zugleich auch die Richtung der Schwingungen stetig abgelenkt, so dafs mit dem ersteren auch die letzteren in die entgegengesetzte Richtung übergehen, so ist dies einer Umkehrung des Vorzeichens der Schwingungen gleich zu setzen, und die Knoten müssen jetzt da liegen, wo vorhin die Bäuche lagen, und umgekehrt.

15) *Sechster Versuch.* Der so eben beschriebene Apparat wurde auf dem Ständer befestigt, und überhaupt die Versuche im Uebrigen ganz wie die vorigen angestellt. Nur habe ich für nöthig gehalten, die Beobachtungen im Freien auf der Gallerie des Salons anzustellen; denn da der directe Schall durch das Umbiegen sehr geschwächt wird, so hätte eine schwache Zurückwerfung von den Wänden des Saales, die bei den vorhergehenden Versuchen unmerklich bleiben mufste, doch etwas störend einwirken können. Auch ist ein wenig Luftzug, wie er im Freien fast immer vorhanden ist, hier nicht so hinderlich, als bei der Membran im Ringe, weil die Pendelchen in einem Gehäuse hängen, das sie vor demselben ziemlich schützt. Ich habe nicht die Entfernung der Membran, sondern die des Randes *dd* von der Wand gemessen, und in der That ist es diese, auf welche es hier ankommt; denn da von diesem Rande an die beiden Wellen mit einander gehen, so ist es sein Abstand, welcher den Gangunterschied bestimmt. Uebrigens habe ich, um keinem Einwande von dieser Seite ausgesetzt zu seyn, den Glas-

cylinder so kurz als möglich genommen, so daſs die Membran nur 1¼ Zoll von jenem Rande entfernt ist. Eine kleine Correction, welche an den unmittelbar gemessenen Abständen anzubringen ist, werde ich im folgenden §. angeben.

Der Ton, welcher auf der Labialpfeife erzeugt wurde, war $\overline{h}$, genauer $N=486$, Viertelwellenlänge =6,9 rhein. Zoll. Ich bestimmte zuerst die Lage der Knoten, und fand im Mittel aus mehreren Versuchen folgende Abstände von der Wand:

1.	Knoten	7,4	rhein.	Zoll	=1×7,4
2.	-	21,5	-	-	=3×7,2
3.	-	36,4	-	-	=5×7,3
4.	-	50,5	-	-	=7×7,2

Ich maſs ferner die Abstände der beiden ersten Bäuche von der Wand, wie folgt:

1.	Bauch	14,0	rhein.	Zoll	=2×7,0
2.	-	29,6	-	-	=4×7,4

Die Entfernungen der folgenden Bäuche zu bestimmen, hinderte das Eintreten eines starken Windes.

Vergleicht man die Resultate dieser Messungen mit denen des §. 12., so sieht man, daſs die Lage der Knoten und Bäuche hier gerade umgekehrt ausfällt, als dort; denn dort waren die Abstände der Knoten von der Wand die geraden Vielfachen einer Viertelwellenlänge, und die der Bäuche die ungeraden Vielfachen; hier hingegen sind die Abstände der Knoten den ungeraden, und die der Bäuche den geraden Vielfachen der Viertelwellenlänge gleich.

16) Die Zahlen des vorhergenden §. bedürfen, streng genommen, einer Correction, welche zwar wohl ihrer Kleinheit wegen ganz vernachlässigt werden dürfte, welche ich jedoch hier berühren will, weniger in der Absicht, die Zahlen dadurch wesentlich zu verbessern, als um zu zeigen, daſs das so eben besprochene Ergebniſs dadurch nicht beeinträchtigt wird.

Es

Es ist nämlich der Gangunterschied der directen und der zurückgeworfenen Wellen nicht genau dem Doppelten des gemessenen Abstandes gleich. Es heifse Δ dieser gemessene Abstand des Randes dd von der Wand und δ der Abstand desselben Randes von der Membran, so dafs $\Delta + \delta$ die Entfernung der Membran von der Wand ist. Auch die Entfernung des gröfsten Durchmessers des Apparates bb von der Wand ist $= \Delta + \delta$, indem dieser Durchmesser in der Ebne der Membran liegt. Nun müssen die directen Schallstrahlen, oder vielmehr diejenigen von ihnen, welche den kürzesten Weg nehmen, von b über d und e zur Membran gehen; dieser Weg ist etwas länger als 2δ, er heifse $2(\delta + u)$. Andrerseits können auch die Schallstrahlen, welche zurückgeworfen werden, nicht ganz perpendiculär gegen die Wand und von da zurück gehen, machen also von b bis zur Wand und von da bis zur Mitte der Membran nicht den Weg $2(\Delta + \delta)$, sondern einen Weg welcher

$$= 2\sqrt{(\Delta + \delta)^2 + \tfrac{1}{4}r^2}$$

gesetzt werden kann, wo r den gröfsten Halbmesser des Apparates bei bb bezeichnet. Als halber Gangunterschied ist daher anstatt des Abstandes Δ vielmehr der Werth

$$-\delta - u + \sqrt{(\Delta + \delta)^2 + \tfrac{1}{4}r^2}$$

zu rechnen, wofür man auch ohne merklichen Fehler setzen kann:

$$-u + \sqrt{\Delta^2 + \tfrac{1}{4}r^2}$$

Ganz genau ist diese Correction nicht, weil sowohl unter den directen als unter den zurückgeworfenen Schallstrahlen nur diejenigen berücksichtigt sind, welche auf dem kürzesten Wege zur Membran gelangen. Erwägt man, dafs die directen Strahlen auch wohl in einem kleinen Abstande vom Apparate umgebogen werden, und dafs die zurückgeworfenen Strahlen nicht blofs durch die Mitte des

Trichters *ddee* gehn, sondern von dessen ganzer Weitung aufgenommen und längs seinen Wänden fortgeführt werden, so sieht man, dafs beide Wege noch um eine Kleinigkeit gröfser zu nehmen wären. Diese Verlängerungen in Rechnung zu bringen, würde, wie unsere Kenntnisse von der Fortpflanzung des Schalles stehen, zur Zeit nicht möglich seyn. Wenn man indessen annimmt, dafs sie sich in Beziehung auf den Gangunterschied compensiren, so ist dies zwar nicht streng, kann aber auf keinem Fall einen merklichen Fehler herbeiführen, da sich die ganze Correction bei den geringen Dimensionen, welche ich eben um dieser Ursache willen dem Apparate gegeben habe, nicht über ein Paar Zehntel Zoll beläuft, und eine gröfsere Genauigkeit bei diesen Messungen auch sonst weder erreicht, noch nöthig ist [1]).

An meinem Apparate ist $\delta = 1{,}25$ Zoll, $u = 0{,}25$ Zoll, $r = 2$ Zoll. Berechnet man die Werthe, welche als halber Gangunterschied an die Stelle von Δ treten, so erhält man

für den	1sten Knoten	7,2	rhein. Zoll	$= 1 \times 7{,}2$
- -	2ten -	21,3	- -	$= 3 \times 7{,}1$
- -	3ten -	36,2	- -	$= 5 \times 7{,}2$
- -	4ten -	50,2	- -	$= 7 \times 7{,}2$
- -	1sten Bauch	13,8	- -	$= 2 \times 6{,}9$
- -	2ten -	29,2	- -	$= 4 \times 7{,}3$

17) Diese Zahlen zeigen ebenso, wie die uncorrigirten des §. 15, dafs die Lage der Knoten und Bäuche an dem letzten Apparate gerade umgekehrt ist, wie an der Membran im Ringe. Vergleicht man dies Resultat mit den Bemerkungen des §. 14, so geht daraus mit Evidenz hervor, dafs mit der Richtung des Schallstrahls auch die Richtung der Schwingungen umgebogen wird. Ob der

1) Bei den Beobachtungen des §. 12 fällt die Correction wegen u ganz fort und die wegen r kann vernachlässigt werden, indem sie in wenigen Fällen sich auf ein Paar Hundertel Zoll beläuft. Dort ist also der Gangunterschied dem doppelten Abstande der Membran von der Wand gleichzusetzen.

Winkel, um welchen die letztere abgelenkt wird, *genau* dem gleich ist, um welchen der Schallstrahl gebogen wird, und ob, wenn er es hier war, dies auch bei jeder noch so scharfen, plötzlichen Umbiegung der Fall seyn werde, ist allerdings aus diesen Versuchen nicht zu ersehen; doch darf man schliefsen, dafs dies wenigstens in beträchtlicher Annäherung der Fall ist. Denn bei den so eben beschriebenen Beobachtungen erfolgt die Biegung bei *dd* ziemlich plötzlich, innerhalb eines Raumes, der nur einen kleinen Theil der Wellenlänge beträgt. Ferner werden die Schallstrahlen nur ungefähr bis in die Richtung der Trichterwand *de* gebogen, also um merklich weniger als 180°; die Ablenkung der Schwingungsrichtung mufs jedenfalls mehr als 90° betragen haben, weil sonst die Knoten und Bäuche nicht ihre Lage vertauscht haben würden, und zwar *beträchtlich* mehr als 90°, weil sonst der Unterschied zwischen den Stellen der Maxima und Minima zu unmerklich würde gewesen seyn. Wenn also die Biegung des Strahls merklich weniger als 180° und die der Schwingungsrichtung beträchtlich mehr als 90° betrug, so kann die letztere nicht viel kleiner gewesen seyn, als die erstere.

18) Die Resultate dieser Untersuchung können auf folgende Art zusammengefafst werden.

Aus den Versuchen des §. 12 folgt:

I. *Wenn die directen Schallwellen eines Tones den senkrecht zurückgeworfenen Wellen desselben Tones geradezu begegnen, so sind die Maxima der Schwingung (die Bäuche) da, wo der Gangunterschied eine ungerade Anzahl von halben Wellenlängen ist, und die Minima der Schwingung (die Knoten) da, wo der Gangunterschied eine gerade Anzahl von halben Wellenlängen beträgt.*

Aus den Beobachtungen des §. 15 aber folgt:

II. *Wenn hingegen die directen Wellen umgebogen werden, so dafs sie mit den zurückgeworfenen in eine und dieselbe Richtung gelenkt werden, so liegen*

die Maxima (Bäuche) da, wo der Gangunterschied eine gerade Anzahl von halben Wellenlängen beträgt, und die Minima (Knoten) da, wo er eine ungerade Anzahl beträgt.

Durch I. wird bestätigt, dafs bei der Zurückwerfung der Luftschallwellen von einem festen Körper das Vorzeichen der Schwingung wechselt. Aus II. folgt:

dafs bei der Beugung des Schalles zugleich mit der Richtung der Fortpflanzung auch die der Schwingung umgebogen wird.

Wenn daher die Schwingungen senkrecht gegen die Wellenoberfläche (longitudinal) sind, wie sie es nach Poisson bei grofsen Entfernungen immer seyn müssen, so bleiben sie auch bei der Beugung der Wellen genau oder doch nahe senkrecht gegen die Oberfläche.

19) Ich darf nicht unterlassen, einen Punkt zu berühren, in Beziehung auf welchen mir meine Versuche nicht völlig genügen. Vergleicht man die halben oder Viertelwellenlängen, welche sich aus der Lage der Knoten und Bäuche herausstellen, mit denen welche aus der am Monochord bestimmten Tönhöhe, verbunden mit der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles sich ergeben, so findet man die erstere stets etwas gröfser als die letztere. Nur bei dem ersten Versuche, mit der Glocke, ist dieser Unterschied so unbeträchtlich, dafs er den zufälligen kleinen Fehlern der Beobachtung zugeschrieben werden kann. Bei allen übrigen Versuchen zeigt er sich so constant, dafs er nicht wohl von den zufälligen Ungenauigkeiten, welche bei der Messung der Bäuche und Knoten unvermeidlich sind, herrühren kann, sondern eine constante Quelle zu haben scheint. In der Bestimmung der Tonhöhe kann ein hinreichender Grund für diesen Unterschied nicht gefunden werden, da dieselbe nur eine viel geringere Unsicherheit übrig läfst. Es könnte vielleicht die Frage aufgeworfen werden, ob nicht die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles von gewissen Um-

ständen, denen man gewöhnlich keinen Einflufs zuschreibt, z. B. von der Nähe des tönenden Körpers oder von der Stärke des Tones, doch zu einem gewissen Grade abhängig sey, denn die Theorie dieses Gegenstandes darf wohl noch nicht als völlig abgeschlossen betrachtet werden; allein es wäre voreilig aus den vorliegenden Versuchen einen solchen Schlufs ziehen zu wollen, so lange noch andere Umstände vorhanden sind, welche diese Differenz herbeigeführt haben könnten. Für die wahrscheinlichste Ursache derselben halte ich die Zurückwerfung des Schalles von dem Fufsboden, oder vielleicht noch mehr von dem Tische, worauf der Ständer mit der Membran sich befand. In der That ist diese Zurückwerfung, da sie der directen Welle eine andere, obschon viel schwächere, hinzufügt, die einen etwas längeren Weg gemacht hat, wohl geeignet die Knoten und Bäuche um eine Kleinigkeit weiter weg von der Wand treten zu lassen. Ich hoffe auf diese, wenn auch unbeträchtliche, doch immer merkliche Differenz zwischen Theorie und Beobachtung künftig zurückkommen zu können. Auf keinem Fall aber scheint sie mir von der Art zu seyn, dafs die aus den Versuchen gezogenen Folgerungen dadurch beeinträchtigt würden.

Nähere Beleuchtung der Versuche Savart's.

20) Nach dem Vorstehenden ist man nun im Stande zu beurtheilen, welche Resultate zu erwarten sind, wenn man die Knoten und Bäuche mit einem gegen die Wand gekehrten Ohre aufsucht, wie dies N. Savart gethan hat. Das Ohr befindet sich hier in gleichem Falle wie der in §. 14 beschriebene Apparat. Die zurückgeworfenen Wellen treten gerade ins Ohr hinein, die directen aber müssen in die entgegengesetzte Richtung umgebogen werden, um zum Trommelfell zu gelangen. Der Ton wird daher am schwächsten gehört werden, wenn der Gangunterschied der directen und der zurückgeworfenen Wellen eine gerade Anzahl von halben Wellenlängen

beträgt, und am stärksten, wenn er eine ungerade Anzahl beträgt. Als Gangunterschied darf man aber nicht den doppelten Abstand des Ohres von der Wand nehmen, sondern man mufs eine ähnliche Correction anbringen, wie in §. 16 an meinen Beobachtungen gemacht wurde. Obgleich diese Correction hier nicht so unbeträchtlich ausfällt, wie dort, so kann man sie doch mit einer für den vorliegenden Zweck hinreichenden Annäherung erhalten, wenn man als halben Gangunterschied wie in §. 16 den Werth

$$-u+\sqrt{\Delta^2+\tfrac{1}{4}r^2}$$

setzt. Hier ist unter Δ der Abstand des Ohres von der Wand, unter r der mittlere Radius des Kopfprofils zu verstehen, und unter 2 u die halbe Differenz zwischen dem geraden Abstande beider Ohren von einander und dem mittleren Abstande, welchen man erhält, wenn man über die Wölbungen des Kopfes von Ohr zu Ohr mifst. Beide Werthe r und u sind durch Ausmessung des Kopfes zu bestimmen. Man kann 2 u ungefähr 0,090 Meter und r=0,150 Meter annehmen. Um aber Δ zu erhalten, mufs man von den Zahlen Savart's den 1 Zoll =0,027 Meter wieder abziehen, welchen dieser, um den Abstand des Labyrinths von der Mauer zu erhalten, hinzuaddirt hat. Berechnet man hiernach die Versuche, welche Savart an einer Glocke in $\overline{cis}$ angestellt hat, so erhält man die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Werthe. Die Spalte *A.* enthält Savart's Zahlen, d. h. die den Knoten und Bäuchen entsprechenden Abstände des Ohres oder vielmehr des Labyrinths von der Mauer; in den Spalten *B.* und *C.* habe ich die Gangunterschiede hinzugefügt, welche sich aus diesen Zahlen durch die so eben erklärte Berechnung ergeben.

	A		B		C
1ster Knoten	0,373	Meter	0,309	Meter	$=1\times 0{,}309$
1ster Bauch	0,716	-	0,648	-	$=2\times 0{,}324$
2ter Knoten	1,000	-	0,931	-	$=3\times 0{,}310$
2ter Bauch	1,358	-	1,289	-	$=4\times 0{,}322$
3ter Knoten	1,615	-	1,545	-	$=5\times 0{,}315$
3ter Bauch	1,997	-	1,926	-	$=6\times 0{,}321$
4ter Knoten	2,275	-	2,204	-	$=7\times 0{,}315$
.	.		.		.
16ter Knoten	9,652	-	9,580	-	$=31\times 0{,}309$

Die Zahlen der Spalte *C* stimmen so genau überein, als man nur irgend erwarten darf, da die Unsicherheit der in *A* aufgeführten Zahlen sich bis auf einige Einheiten der zweiten Decimale erstreckt. Namentlich verschwindet die Anomalie in der Lage des ersten Knoten, auf welche Savart hingewiesen hat. [1]).

21) Savart hat noch einen Bauch zwischen dem ersten Knoten und der Wand beobachtet, bei 0,148 Meter Abstand des Labyrinths, also nur etwa 4 Zoll Abstand des Ohres von der Wand. Dies ist offenbar der Bauch, welcher eigentlich dem Gangunterschiede Null entspricht und eine Stellung des Ohres dicht an der Wand erfordern würde, wenn nicht alsdann der Kopf selbst ein Hindernifs für die Zurückwerfung bildete; dieser mufs daher erst zu einem gewissen Maafse von der Wand entfernt werden, damit überhaupt zurückgeworfener Schall zum Ohre gelange. Für die Berechnung dieses Bauches reicht die obige Correction nicht mehr aus und er ent-

1) Bei einem andern Versuche mit dem Tone $\bar{a}$, wo die Viertelwellenlänge im Mittel aus den übrigen Versuchen 0,198 Meter war, fand Savart den Abstand des ersten Knoten 0,258 Meter; das giebt nach der obigen Formel ebenfalls 0,198, so dafs auch hier dieser Knoten genau da lag, wo ihn unsere Theorie erwarten läfst. Dies giebt eine neue Bestätigung, sowohl für die Richtigkeit der letztern, als für die Genauigkeit der Beobachtungen Savart's.

zieht sich überhaupt einer genauen Berechnung; ich habe ihn deshalb im Vorhergehenden nicht mitgezählt, und auch mit meinem Apparate nicht zu messen versucht.

Hiermit könnte auch wohl der Umstand zusammenhängen, dafs Savart die Abstände der drei folgenden Bäuche nicht genau auf der Mitte zwischen den benachbarten Knoten fand, sondern etwas weiter weg. Zwar geht der Unterschied kaum über die Grenzen der Beobachtungsfehler, aber da er sich bei allen drei Bäuchen findet — die entfernteren scheint Savart nicht gemessen zu haben — so läfst sich doch eine constante Ursache dieser Differenz vermuthen. Der Umstand nun, dafs der zurückgeworfene Schall stärker werden mufs, wenn der Kopf weiter weg von der Wand tritt, könnte wohl bewirken, dafs wie der eben genannte, so auch in schwächerem Maafse die folgenden Bäuche etwas weiter von der Wand beobachtet werden. Es ist jedoch auch denkbar, dafs dies Verhalten von einer Eigenthümlichkeit der Wellenform herrührt, indem sich Bedingungen denken lassen, wo die Bäuche zweier gerade entgegengesetzter Wellenzüge nicht auf der Mitte zwischen den Knoten liegen.

22) Ich habe nun noch die Versuche zu besprechen, wo Savart Töne aus einem Geräusche ausschied. Man denke sich ein Geräusch, gebildet durch ein Gemisch von unzähligen Tönen verschiedener Höhe und lasse dasselbe von einer Wand senkrecht zurückwerfen, so entstehen, durch das Begegnen der directen und der zurückgeworfenen Wellen, Knoten und Bäuche für einen jeden dieser Töne. Befindet sich nun das Ohr in dem Bauche eines Tones, so wird dieser stark und die übrigen schwächer oder vielleicht zum Theil gar nicht gehört werden. Auf diese Weise treten aus dem Geräusche Töne hervor, auf ähnliche Weise wie aus dem weifsen Lichte durch Interferenz Farben hervorgerufen werden. Am deutlichsten wird diese Erscheinung seyn, so lange das Ohr in

der Nähe der Wand ist, so dafs der erste Bauch wahrgenommen wird, weil weiterhin schon Bäuche ziemlich verschiedener Töne nahe zusammenfallen können. In der Nähe der Wand hingegen werden neben dem Haupttone auch die nächst höheren und nächst tieferen merklich, obwohl schwächer mitklingen. Deshalb behält auch der Ton etwas Unvollkommenes, und man wird nicht ohne einige Uebung dahin gelangen, ihn leicht und genau zu unterscheiden. N. Savart hat, nachdem er sich diese Uebung erworben, eine Anzahl Beobachtungen hierüber angestellt.

Er hörte aus einem Geräusche den Ton *c* bei 55 Zoll Abstand von der Wand. Dies giebt nach der in §. 20 besprochenen Berechnung den halben Gangunterschied $= 52\frac{1}{3}$ Zoll. Dieser Werth ist gleich der halben Wellenlänge des Tones *H* bei etwa 10° R. (Savart hat die Temperatur nicht angegeben) und nach der gewöhnlichen Pariser Stimmung. Das Ohr befand sich folglich unter diesen Voraussetzungen im Bauche des Tones *H*, und hätte diesen Ton anstatt *c* hören müssen. Der Unterschied beträgt also nur einen halben Ton und beläuft sich nicht höher, als man bei den mancherlei Einflüssen, die das Resultat etwas abgeändert haben können, zu erwarten berechtigt ist.

Von einer anderen gröfseren Reihe von Versuchen hat Savart nicht die Höhe der Töne selbst, sondern nur ihre Intervalle, d. h. die Verhältnisse der Wellenlängen angegeben, und nicht die dazu gehörigen Abstände des Ohrs von der Wand, sondern nur deren Verhältnisse. Beide Verhältnisse hat er gleich gefunden, d. h. die Abstände den Wellenlängen proportional. Nach unserer Ansicht müfsten nicht sowohl die Abstände, als vielmehr die Gangunterschiede sich wie die Wellenlängen verhalten; jedoch fällt beides nahe zusammen, wenn die Abstände nur nicht sehr klein, d. h. die beobachteten Töne nicht sehr hoch waren, weil alsdann die Correction, durch

welche der Abstand in den halben Gangunterschied verwandelt wird, nur einen kleinen Theil des ersteren ausmacht. Ich lasse, um dies zu zeigen, die betreffende Tabelle der Savart'schen Versuche folgen. Denn bei der Einheit des Abstandes gehörten Ton willkürlich C nennend, hörte Savart die in der Isten Spalte bezeichneten Töne bei den in der IIten Spalte angegebenen Abständen. In der IIIten Spalte ist die zu jedem Tone gehörende Wellenlänge berechnet, die von C als Einheit genommen, d. h. es ist der zu C gehörende Abstand 1 mit der Verhältnifszahl des Intervalls multiplicirt. Die Spalten IV. und V. sind von mir hinzugefügt. Unter der Voraussetzung nämlich, dafs die Töne die Höhe hatten, durch welche Savart sie bezeichnet, und dafs demnach die Einheit des Abstandes ungefähr 100 Zoll betrug, berechnet sich der halbe Gangunterschied nach §. 20 so, wie ihn die IVte Spalte angiebt. Die Spalte V. ist aus IV. ebenso berechnet, wie III. aus II. und giebt also die Wellenlängen der Töne, wenn die von $C = 0{,}973$ gesetzt wird.

I.	II.	III.	IV.	V.
Contra H	1,07	$\frac{16}{15} = 1{,}067$	1,043	$\frac{16}{15} \times 0{,}973 = 1{,}038$
C.	1,00	$1 = 1{,}000$	0,973	$1 \times 0{,}973 = 0{,}973$
D.	0,90	$\frac{8}{9} = 0{,}889$	0,873	$\frac{8}{9} \times 0{,}973 = 0{,}864$
E.	0,81	$\frac{4}{5} = 0{,}800$	0,783	$\frac{4}{5} \times 0{,}973 = 0{,}780$
F.	0,76	$\frac{3}{4} = 0{,}750$	0,733	$\frac{3}{4} \times 0{,}973 = 0{,}730$
G.	0,67	$\frac{2}{3} = 0{,}667$	0,643	$\frac{2}{3} \times 0{,}973 = 0{,}649$
A.	0,61	$\frac{3}{5} = 0{,}600$	0,583	$\frac{3}{5} \times 0{,}973 = 0{,}584$
H.	0,54	$\frac{8}{15} = 0{,}533$	0,514	$\frac{8}{15} \times 0{,}973 = 0{,}516$
c.	0,50	$\frac{1}{2} = 0{,}500$	0,474	$\frac{1}{2} \times 0{,}973 = 0{,}486$
d.	0,45	$\frac{4}{9} = 0{,}444$	0,421	$\frac{4}{9} \times 0{,}973 = 0{,}432$
e.	0,41	$\frac{2}{5} = 0{,}400$	0,384	$\frac{2}{5} \times 0{,}973 = 0{,}390$
f.	0,38	$\frac{3}{8} = 0{,}375$	0,354	$\frac{3}{8} \times 0{,}973 = 0{,}365$
g.	0,34	$\frac{1}{3} = 0{,}333$	0,314	$\frac{1}{3} \times 0{,}973 = 0{,}324$

Die beiden letzten Spalten stimmen im Allgemeinen eben so nahe mit einander überein, als die beiden vor-

hergehenden unter sich. Man sieht hieraus, dafs wenn die Töne nur nicht viel höher waren, als die von Savart gebrauchten Benennungen derselben angeben, die Gangunterschiede sehr nahe den Wellenlängen proportional sind, ganz in Uebereinstimmung mit den Ansichten, welche ich in der vorliegenden Untersuchung näher zu begründen bemüht gewesen bin.

II. *Ueber die Gesetze der Wärme-Entwickelung durch den Galvanischen Strom; von E. Lenz.*

(Aus dem Bulletin der physik. mathem. Klasse der K. Akademie zu St. Petersburg vom Hrn. Verf. mitgetheilt.

---

1) Die in dem Folgenden der Akademie mitzutheilenden Untersuchungen beschäftigen mich schon seit einigen Jahren; sie wurden begonnen lange vor dem Erscheinen des Aufsatzes von Joule in dem philosoph. Magazine Oct. 1841, und ich habe geglaubt auch in ihnen fortfahren zu müssen, trotz dem, dafs meine Resultate im Wesentlichen mit denen von Joule übereinstimmen, weil sich gegen die Versuche desselben manche gegründete Einwendungen machen lassen, wie solches unser College, Herr Akademiker Hess, bereits gezeigt hat.

Da das Zutrauen, welches ich für meine Versuche in Anspruch nehmen möchte, auf der genauen Prüfung der von mir angewendeten Mefsapparate beruht, so werde ich zuerst mit ihrer detaillirten Beschreibung und Berichtigung beginnen.

Zur Messung der Stromeskraft bediente ich mich einer sogenannten Tangentenbussole, d. h. eines Multiplicators, an welchem die Stromeskräfte durch die Tangenten der Ablenkungswinkel gemessen werden; ihre Construction beruht auf einer mir von Herrn Prof. Nervan-

der bisher nur privatim mitgetheilten Theorie; ich werde mich hier mit der Beschreibung des Instruments, wie ich es nach jener Theorie hier habe ausführen lassen, begnügen, und nur die experimentellen Beweise seiner Brauchbarkeit anführen, indem ich die Entwickelung der Theorie selbst dem Erfinder überlasse.

Auf einem starken mit einem rechtwinklichen Ansatz versehenen und durch diesen solid an der Wand befestigten Brette MM' NN' (Fig. 4 Taf. II), welches in der Mitte ein weites Loch hat, steht auf 3 Schraubenfüfsen f, f', f'' das Brett AA', der Träger des ganzen Apparates. In der Mitte ist in einem entsprechenden Ausschnitt das hohle konische Axenlager dd' vermittelst Holzschrauben befestigt und mit ihm das auf ihm abgedrehte cylindrische, flache, oben offene Messingefäfs DD', dessen oben horizontal abgedrehter Rand eine Theilung von 20 zu 20 Minuten trägt. In dem hohlen Axenlager dreht sich die konische Axe C und mit ihr die auf ihr abgedrehte Alhidade BB', die an ihren beiden obern flachen und mit dem getheilten Kreise in einer Horizontalebene befindlichen Enden Nonien trägt, wodurch die Theilung des festen Kreises in 20 gleiche Theile getheilt wird, also die Stellung der Alhidade bis auf eine Minute bestimmt werden kann; man sieht dieses besser in Fig. 5 Taf. II, welche die Ansicht von oben giebt und auf der dieselben Theile mit denselben Buchstaben wie in Fig. 4 bezeichnet sind. Auf dem Brett ist an dem Rande zur Wand hin ein vertikaler, cylindrischer Messingständer angeschraubt, der oben den horizontalen Arm XX' (Fig. 5) trägt, an dessen Ende die Vorrichtung angebracht ist, um den Conconfaden zu tragen; der Conconfaden trägt unten bei b (Fig. 4) an einem kleinen Haken die Magnetnadel ns und über ihr den Zeiger ee', welcher über dem Limbus der Theilung spielt und die Stellung der Nadel angiebt; Nadel und Zeiger sind an ein und demselben vertikalen Messingdraht unverrückbar gegen einander be-

festigt. Der Conconfaden hängt oben an der Rolle *a*; durch die er gehoben und gesenkt werden kann, liegt aber dann in einem Einschnitt der Oeffnung der obern Platte an, so dafs dieser Aufhängepunkt beim Heben und Sinken des Fadens immer genau derselbe bleibt. Er kann aber mit seiner Platte in 2 Schlitten vermittelst der Micrometerschrauben *Q* und *R*, rechtwinklich gegen einander, verschoben werden, wodurch die Möglichkeit gegeben ist, den Faden durch die Drehaxe der Magnetnadel und des Zeigers, vermittelst der weiter unten angegebenen Methode, ins Centrum des getheilten Kreises zu bringen. Um die Nadel vor Luftzügen und den Kreis vor Bestaubung zu schützen, werden beide zuvörderst von einem Glasringe *OO'* umgeben, der in einer kreisförmigen Rinne der Bretter *AA'* hineingesetzt wird und dessen oberer Rand in einer Horizontalebene abgeschliffen ist. Eine aus zwei Hälften bestehende kreisförmige Spiegelglasplatte *PP'* wird auf den obern abgeschliffenen Rand des Glasringes *OO'* aufgelegt und die beiden Halbkreise werden durch vier Messingfedern *vv'* zusammengedrückt. In der Mitte ist aus der Glasscheibe *PP'* eine runde Oeffnung (in jeder Hälfte ein Halbkreis) ausgeschliffen, durch welche der Conconfaden *Qb* hindurchgeht. Der Faden wird von einer Glasröhre eingeschlossen, die am untern Ende eine verschiebbare cylindrische Holzhülse hat, deren unterer scheibenförmiger Rand beim Herabschieben sich flach auf die Glasscheibe auflegt und auf diese Weise auch hier die Oeffnung für den Faden vollkommen verschliefst.

An einem Fortsatze der konischen Axe *C* ist der Apparat *CC'* eingeschraubt, welcher durch das Loch im Brett *MM'* hindurchgeht, und dessen zwei rechtwinklich gegen einander genommene Ansichten die Fig. 4 u. 6 Taf. II darstellen; auch hier bezeichnen gleiche Buchstaben gleiche Theile. Gleich unter dem kurzen Fortsatze der konischen Albidadenaxe findet sich das horizontale Querstück *CC*, welches die zwei cylindrischen Stangen *CC'* trägt (Fig. 6

Die Entfernung meiner Spirale von der Magnetnadel ist $12\frac{3}{4}$ Zoll; wird die Axe der Spirale senkrecht auf den Meridian gerichtet und dann ein Strom durch sie hindurch gelassen, so kann man sich ihre Wirkung wie die eines auf die Magnetnadel senkrecht gerichteten Magnets denken und die Nadel wird eine Ablenkung erleiden. Bei meinem Instrumente sind die den Ablenkungen entsprechenden Ströme den Tangenten der Ablenkung proportional, wenn Nadel und Spirale gehörig centrirt sind.

Um diese Centrirungen auszuführen, verfuhr ich folgendermaſsen: Vor Einhängung der Magnetnadel und nach Entfernung des Oelgefäſses wurde auf die Alhidade eine Libelle gestellt und durch Umdrehen der Alhidade die Drehungsaxe auf die bekannte Weise vertikal gerichtet, vermittelst der Fuſsschrauben f, f', f''; alsdann lagen Kreis und Nonien horizontal, weil sie auf der Axe abgedreht worden waren. Nun ward die Libelle entfernt, das Oelgefäſs auf seine Stelle gebracht und die Nadel eingehängt.

Es wurde nun zuerst die Axe der Spirale oder die Linie, die durch die sichtbaren Abdrehpunkte F, F' gezogen gedacht wird, centrirt, d. h. so gerichtet, daſs sie horizontal lag, daſs eine Senkrechte vom Mittelpunkt des Kreises sie traf und sie zugleich halbirte. Um diese drei Bedingungen zu erreichen, ward das Fadenkreuz eines guten Fernrohrs, dessen einer Faden horizontal, der andere vertikal stand, von einem festen Punkte aus, der ungefähr in der Verlängerung der Axe lag, so auf den Punkt F gerichtet, daſs dieser beim Durchschnittspunkt auf dem horizontalen Faden sich befand; drehte man nun die Alhidade um 180°, so muſste der andere Abdrehpunkt auf der andern Seite F' des Messingcylinders auf dem horizontalen Faden erscheinen; wenn nicht, so wurde durch die Schraube H das eine Ende der Axe gehoben oder gesenkt, wie sich's gebührte, und zugleich das Fernrohr gehoben oder gesenkt und so lange fortge-

gefahren, bis beide Punkte *F* und *F'* bei der Drehung um 180° genau in einer Höhe erschienen, dann war die Axe horizontal.

Die zweite Berichtigung geschah durch Einstellung von *F* und *F'* an dem vertikalen Faden des Fadenkreuzes, wobei mit der Schraube *J* und *J'* so lange nachgeholfen wurde, bis bei einer Drehung um 180° *F* und *F'* beide am vertikalen Faden erschienen; diefs bewies, dafs die Axe durch das Centrum der Drehung ging.

Endlich, damit die Senkrechte aus dem Centrum des Kreises die Axe der Spirale halbire, wurde die Spirale nahezu senkrecht auf die optische Axe des Fernrohrs gestellt, und dieses mit seinem Vertikalfaden auf den äufsersten scharfen Rand *F* des Cylinders eingestellt, dann um 180° gedreht und so lange mittelst der Schraube *K* nachgeholfen, bis in beiden Stellungen die Ränder *F* und *F'* beide mit dem Vertikalfaden des Fernrohrs zusammenfallen.

War auf diese Weise die Spirale in Bezug auf die Drehungsaxe der Alhidade centrirt, so mufste nun dasselbe mit der Drehungsaxe der Nadel und des Zeigers geschehen. Dieses geschah durch gleichzeitige Beobachtung der Ablenkungen der Magnetnadel an beiden Enden der Nadel, während diese Ablenkungen durch einen Strom in der Spirale verursacht wurden und bald nach der einen, bald nach der andern Seite von der Ruhelinie gerichtet waren; der Aufhängepunkt des Fadens ward durch die Schrauben *Q* und *R* so lange verschoben, bis jede beliebige Ablenkung nach jeder Seite an beiden Enden des Zeigers genau gleich gefunden wurde. War dieses erreicht, so brauchte die Ablenkung nur an einem Ende der Nadel beobachtet zu werden. Die Ablesungen wurden mit einer Loupe, die auf der obern Glastafel *PP'* lag, vorgenommen, und dabei, zur Vermeidung der Parallaxe, das Auge so fixirt, dafs der horizontale Theil des Zeigers den vertikalen Drath, an welchem Zeiger und

Nadel befestigt waren, deckte; aufserdem wurde der Zeiger dem Kreise möglichst genähert, auf etwa 0,2‴, welches kein Streifen des Zeigers zur Folge haben konnte, weil die Fläche des Kreises genau horizontal war. Da die Theilung des Kreises bis auf 20 Minuten ging, und ein solcher Theil durch Schätzung in 10 Theile sich theilen liefs, so ist die Genauigkeit der Ablesung 2′.

Man könnte nun noch fragen, ob die Torsion des Aufhängfadens nicht von Einflufs auf die Resultate gewesen sey; allein dieser Einflufs ergab sich bei meinem Faden $=0$, wie am besten aus den Berichtigungsversuchen sich ergeben wird.

Ehe die Versuche zur Messung der Ströme begannen, mufste nun die Axe der Spirale zuvor senkrecht auf den Meridian gestellt werden; zu dem Ende wurde ein starker Strom, der die Nadel auf mehr als 60° ablenkte, durch die Spirale hindurchgelassen, und diese dann so lange gedreht, bis der Strom die Nadel ganz und gar nicht mehr ablenkte, was mit grofser Genauigkeit geschehen kann; dasselbe geschah nach umgekehrtem Strom durch Drehung der Spirale nach der andern Seite. Die beiden Stellungen waren bei meinem Apparate und bei guter Centrirung genau 180° von einander abstehend; wurde die Alhidade auf 90° von dieser Stellung eingestellt, so war die Axe der Spirale senkrecht auf den Meridian gerichtet, oder die Windungen des Drahts waren dem Meridian parallel. Diese Stellung der Ströme wurde im Beobachtungsjournal mit: *Normalstellung der Spirale* notirt und jede Beobachtung wurde mit Einstellung auf diese Normalstellung begonnen.

Da es bei Beobachtung der Ablenkung bequem ist, wenn die *Normalstellung der Nadel* im Meridian mit 0 bezeichnet ist, so habe ich an meinem Apparate später den getheilten Kreis mit seinem konischen Axenlager in einem zweiten solcher Lager drehbar gemacht; ein horizontaler Arm umfafste die Axe des Kreises unter dem Brett AA' und dessen Ende, also mit ihm auch der Kreis,

konnte durch eine Mikrometerschraube um einige Grade gedreht werden. Dadurch konnte ich vor Beginn der Beobachtung immer den 0 Punkt der Theilung unter das beobachtete Zeigerende bringen. Da mit dem Kreise auch die Alhidade und die Spirale sich mitdrehten, so wird hierdurch noch der nicht unbedeutende Vortheil erreicht, dafs wenn nur die Ströme ihre *Normalstellung* haben, selbst wenn die Nadel durch Verrückung des magnetischen Meridians ihre Einstellung ändert, die Spirale doch immer wieder senkrecht auf die Meridianrichtung gebracht wird, indem ihre Stellung gegen das beobachtete Zeigerende, bei Einspielung desselben auf 0, nothwendig unverändert bleiben mufs. Ich füge noch zum Schlufs hinzu, dafs meine Bussole sich in einem Glasschrank unter Schlofs befindet, der beim Beobachten zurückgeklappt werden kann und das Instrument völlig frei läfst. Die Berichtigungen des Instruments fordern zu viel Zeit, als dafs man die Berichtigungsschrauben desselben einer unberufenen Hand preisgeben sollte.

Aufser diesem Multiplicator habe ich bei allen meinen Versuchen einen Voltagometer oder Agometer des Hrn. Jacobi in der im Bulletin scientifique, T. X S. 285, beschriebenen Form angewandt [1]), und zwar in 2 Exemplaren, wovon das eine der Akademie, das andere der hiesigen Universität gehört, und die ich mit (*A*) und (*B*) bezeichnen werde. Dieses Instrument ist für messende galvanische Versuche von der höchsten Wichtigkeit, und jeder, der sich dessen bedient, wird dem Erfinder dieses Hülfsmittels der Galvanometrie Dank wissen. Der Draht meines Agometers ist Neusilberdraht; Messingdraht taugt nicht dafür, weil er an der Luft und beim Erhitzen durch den Strom anläuft, und dadurch der metallische Contact der Rolle gehemmt wird. *Eine Windung meines Agometers* (*A*) *wird im Folgenden immer die Einheit des Leitungswiderstandes seyn.* An diesem Instrumente (*A*)

1) S. S. 145 des vorigen Hefts. *P.*

waren die Widerstände sämmtlicher Windungen durchaus gleich gefunden worden. Da Voltagometer mit Voltameter leicht verwechselt wird, und da die Benennung Agometer kürzer ist, so werde ich mich immer dieses, auch schon von Hrn. Jacobi proponirten, Ausdrucks bedienen.

2) An einen grofsen Vorzug des Multiplicators vor andern galvanischen Mefsapparaten, z. B. vor der Becquerelschen Wage, will ich hier noch in wenigen Worten erinnern. Wenn eine Nadel durch einen galvanischen Strom abgelenkt wird und bei einem gewissen Ablenkungswinkel in Ruhe kommt, so sind zwei Kräfte, die auf die Nadel einwirken, mit einander im Gleichgewicht, das Drehungsmoment, welches der Strom auf sie ausübt, und das des Erdmagnetismus. Beide enthalten als Faktor die Stärke des eigenen Magnetismus der Nadel, so dafs bei Construction der Gleichung zwichen beiden Drehungsmomenten dieser eigene Magnetismus der Nadel aus der Gleichung verschwindet, ganz wie bei Ablenkung des Gaufs'schen Magnetometers durch den unbeweglichen Magnetstab. Daraus folgt, dafs die Gröfse des Ablenkungswinkels unabhängig ist von der Stärke des Magnetismus der Nadel, und dafs es daher auch von keinem Einflufs auf das Instrument ist, wenn im Augenblick des Ablenkens durch die magnetisirende Wirkung der Drahtspirale eine momentane Verstärkung des Magnetismus der Nadel Statt finden sollte, und eben so wenig, wenn im Laufe der Zeit eine Schwächung des Magnetismus, wie solches gewöhnlich ist, eintritt. Diese Unveränderlichkeit der Werthe der Ablenkungen meines Multiplicators hat sich auch in der That aus der Vergleichung seiner Angabe mit der Wasserzersetzung des Voltameters, wenn beide sich in derselben Kette befanden, ergeben für den Zeitraum von mehr als 10 Monaten, wie aus den folgenden Versuchen sich ergeben wird. — Bei einer elektromagnetischen Wage, wie Hr. Jacobi und ich sie bei einer frühern gemeinschaftlichen Arbeit angewendet ha-

ben, und wo die Abstofsung zweier elektromagnetischer Spiralen auf zwei an der Wage hängende Magnetstäbe durch Gegengewichte contrebalancirt und gemessen wird, findet diese Unabhängigkeit der Angaben des Instruments von der Stärke des Magnetismus der Stäbe natürlich nicht statt, und defshalb waren wir dort genöthigt, für den momentanen, durch die Spirale in dem Magneten hervorgerufenen Magnetismus eine Correction anzubringen [1]).

Um ein Maafs der Genauigkeit der Multiplicatormessungen bei verschiedenen Ablenkungen, als aliquoten Theil der Stärke des Stroms, zu haben, nehme ich vorläufig die Proportionalität der Stromstärke und der Tangenten der Ablenkungen als erwiesen an; dann habe ich für die Stromstärke F, wenn α die beobachtete Ablenkung und k ein constanter von der Natur des gebrauchten Multiplicators abhängiger Coëfficient ist:

$$F = k.tg\,\alpha$$

und durch Differenziren

$$dF = \frac{k.d\alpha}{cos^2\,\alpha}.$$

Dividire ich die zweite Gleichung durch die erste, so ist

$$\frac{dF}{F} = \frac{d\alpha}{cos^2\,\alpha.tg\,\alpha} = 2\frac{d\alpha}{sin\,2\alpha}.$$

Nun ist die Sicherheit der Ablesung oder $d\alpha = 2'$, also im Bogen circa $= \frac{1}{1720}$, folglich $2d\alpha = \frac{1}{860}$, also die aliquote Genauigkeit der gemessenen Ströme oder

$$\frac{dF}{F} = \frac{1}{860} \cdot \frac{1}{sin\,2\alpha},$$

daraus ergiebt die Berechnung die Genauigkeit der Strommessungen

für	5°	$= \frac{1}{149}$,
-	10°	$= \frac{1}{294}$,
-	20°	$= \frac{1}{553}$,
-	30°	$= \frac{1}{743}$,
-	40°	$= \frac{1}{847}$.

1) S. Ann. Bd. XLVII S. 225.

3) Ich werde nun die Prüfungen angeben, die ich mit dem Instrumente vorgenommen habe, um mich davon zu überzeugen, dafs die Stromkräfte in der That den Tangenten der Ablenkungswinkel proportional sind. Zuvörderst aber bemerke ich, dafs ich bei allen meinen Versuchen keine gröfsere Ablenkungen als 40° angewendet habe, theils weil es sich übereinstimmend mit Herrn Nervander's Theorie ergab, dafs die Proportionalität nicht merklich dieselbe bliebe für gröfsere Ablenkungen, theils aber auch weil die Messungen mit dem Agometer für stärkere Ströme wegen starker Erwärmung des Neusilberdrahts und Vergröfserung seines Leitungswiderstandes ungenau werden. Ich werde daher in dem Folgenden das Gesetz der Tangenten nur bis auf 40° Ablenkung zu beweisen suchen. Ich habe den Beweis auf dreierlei Art geführt; die *erste* war die folgende:

Wird die Nadel um den Winkel α von einem Strome aus der Richtung des magnetischen Meridians abgelenkt und auf dieser Ablenkung erhalten, so kann die Wirkung des Drehungsmoments der Erde durch $T.\sin\alpha$ ausgedrückt werden, die des Stromes durch $F.\varphi(\alpha)$, wo φ eine gewisse Funktion des Winkels, den die Nadel mit den Windungen des Multiplicators macht, bedeutet; es ist dann

$$T.\sin\alpha = F.\varphi(\alpha),$$

also

$$F = T.\frac{\sin\alpha}{\varphi(\alpha)},$$

ist nun der Strom den Tangenten der Ablenkung proportional, so mufs offenbar die Funktion $\varphi(\alpha) = \cos.\alpha$ seyn, also das Drehungsmoment des Stromes $= F.\cos\alpha$. Ist nun in der Fig. 7 Taf. II AB die Richtung des magnetischen Meridians, CD die Richtung der Windungen des Multiplicators, die mit AB den Winkel β bilden, NS aber die Lage der abgelenkten Nadel, die mit dem Meridian den Winkel α bildet, so haben wir die Gleichung

$$T.\sin\alpha = F.\cos(\alpha + \beta),$$

also

$$\frac{F}{T}=\frac{\sin\alpha}{\cos(\alpha+\beta)}.$$

Wenn man also die Windungen auf verschiedene Winkel β mit dem Meridian einstellt und die entsprechenden Ablenkungswinkel α beobachtet, während der Strom F derselbe bleibt, so mufs aus allen diesen Beobachtungen ein constanter Werth für $\frac{\sin\alpha}{\cos(\alpha+\beta)}$ sich ergeben, wenn das Gesetz der Tangenten richtig ist. Da ich mich für die Normalstellung der Windungen im Meridian mit 40° Ablenkung begnüge, so mufste $\alpha+\beta$ nicht gröfser als 40° genommen werden.

Ich habe bei Construction des Multiplicators und bei mancherlei Abänderungen desselben sehr viele solcher Beobachtungsreihen angestellt, die alle für das Gesetz der Tangenten sprechen; ich werde aber nur diejenigen Versuche anführen, welche ich mit dem Multiplicator, wie ich ihn zuletzt unverändert liefs, angestellt habe. Bei diesen Versuchen hielt ich selbst den Strom an einem andern Multiplicator, — der mit Mikroskopen versehen und für Veränderungen des Stromes bei weitem empfindlicher construirt war, als der zu untersuchende, — vermittelst eines Agometers constant, unterdessen mein Gehülfe, Herr Pschelnikof, die Einstellung der Spirale in verschiedene Azimute β und die entsprechenden Ablenkungen α vornahm; hierbei wurde β sowohl nach der einen Seite, wie in der Figur, als auch nach der andern, wo es also in $-\beta$ überging, angewendet.

In den nachfolgenden Versuchstabellen führe ich blofs den Werth von $\alpha+\beta$ und die ihnen entsprechenden Werthe von $\frac{\sin\alpha}{\cos(\alpha+\beta)}$ an.

(A)

$\alpha + \beta$.	$\frac{\sin \alpha}{\cos(\alpha + \beta)}$.	Abweichung vom Mittel $=0,5454$ Δ.	$\frac{\Delta}{0,5454}$.
3 00	0,5454	— 0,0000	0
7° 19′	0,5444	+ 0,0010	$\frac{1}{545}$
12 19	0,5446	+ 0,0008	$\frac{1}{682}$
19 3	0,5441	+ 0,0013	$\frac{1}{497}$
28 40	0,5467	— 0,0013	$\frac{1}{497}$
32 40	0,5454	— 0,0000	0
36 10	0,5462	— 0,0008	$\frac{1}{682}$
43 23	0,5461	— 0,0007	$\frac{1}{779}$

Die Vergleichung der Werthe der letzten Columne mit den aliquoten Genauigkeiten der gemessenen Ströme in der vorigen Nummer zeigt, dafs erstere geringer sind, also die Abweichungen der Werthe von $\frac{\sin \alpha}{\cos(\alpha + \beta)}$ von dem mittlern constanten Werthe $=0,5454$ innerhalb der Grenze der Beobachtungsfehler fallen. Man sieht, dafs auch noch für 43° 23′ das Gesetz der Tangenten gilt.

Eine zweite Beobachtungsreihe gab ganz ähnliche Resultate, nämlich:

(B)

$\alpha + \beta$.	$\frac{\sin \alpha}{\cos(\alpha + \beta)}$.	Abweichung vom Mittel $=0,5928$ Δ.	$\frac{\Delta}{0,5928}$.
6° 3′	0,5918	+ 0,0010	$\frac{1}{593}$
14 36	0,5924	+ 0,0004	$\frac{1}{1482}$
14 56	0,5926	+ 0,0002	$\frac{1}{2964}$
16 3	0,5932	— 0,0004	$\frac{1}{1482}$
23 1	0,5920	+ 0,0008	$\frac{1}{741}$
28 39	0,5929	— 0,0001	$\frac{1}{5928}$
30 38	0,5936	— 0,0008	$\frac{1}{741}$
37 56	0,5938	— 0,0010	$\frac{1}{593}$
44 54	0,5944	— 0,0016	$\frac{1}{370}$
45 15	0,5947	— 0,0019	$\frac{1}{312}$

Die Abweichung von der Constanz ist hier für 44° 54′ und für 45° 15′ schon bedeutender und gröfser, als wir sie für die Beobachtungsfehler bei gleichen Ablenkungen in der Normalstellung gefunden haben; ich habe daher das Mittel nur aus den ersten 8 Beobachtungen genommen.

Endlich war Hr. Professor Nervander bei seinem Hiersein so gütig, mit mir die folgende Versuchsreihe mit besonderer Sorgfalt anzustellen; die Zahlen sind die Mittel aus 2 Reihen, wobei die Ablenkungen nach beiden Seiten des Meridians geschahen.

(*C*)

$\alpha+\beta$.	$\frac{\sin\alpha}{\cos(\alpha+\beta)}$.	Abweichung vom Mittel $=0,3770$ Δ.	$\frac{\Delta}{0,3770}$.
2° 7′	0,3763	+ 0,0007	$\frac{1}{38}$
19 7	0,3774	— 0,0004.	$\frac{1}{942}$
20 40	0,3770	0,0000	0
37 27	0,3773	— 0,0003	$\frac{1}{1257}$
44 15	0,3786	— 0,0016	$\frac{1}{236}$

Die Uebereinstimmung der Werthe von $\frac{\sin\alpha}{\cos(\alpha+\beta)}$ für die vier ersten Ablenkungen läfst nichts zu wünschen übrig; für 44° 15′ aber wird die Abweichung schon merklich; das Mittel 0,3770 ist daher nur aus den vier ersten Beobachtungen genommen.

Diese Prüfung des Multiplicators ist also genügend ausgefallen; bis zu 40° Ablenkung der Nadel von der Richtung der Windungen, — also bei der Einstellung derselben in den Meridian, welche wir Normalstellung nannten, bis auf 40° Ablenkung vom Meridian — ist das Gesetz der Tangenten vollkommen zuläfslich.

4) Die zweite Berichtigung des Multiplicators bewerkstelligte ich dadurch, dafs ich bei constant gehaltenem Strome erst mit dem Multiplicator als Tangenten-

bussole, dann aber als sogenannte Sinusbussole die Ablenkung bestimmte. — Für die erste Beobachtung mufsten die Windungen der Spirale dem magnetischen Meridian parallel seyn; ist das Gesetz der Tangenten richtig, so können die Formeln der vorigen Paragraphen angewendet werden. In der That haben wir $\beta = 0$, also

$$\cos(\alpha + \beta) = \cos\alpha$$

und $\frac{F}{T} = tg\,\alpha$. Für die Sinusbussole mufs man bekanntlich die Windungen der Spirale der abgewichenen Nadel so lange nachdrehen, bis sie dieser wiederum, wie ohne Strom im Meridian, parallel sind und den Ablenkungswinkel α' in dieser Lage beobachten; dann ist $\beta = -\alpha'$, folglich $\cos(\alpha' + \beta) = \cos 0 = 1$ und $\frac{F}{T} = \sin\alpha'$. Ist also das Gesetz der Tangenten richtig, so mufs

$$tg\,\alpha = \sin\alpha'$$

seyn. Die Beobachtung als Sinusbussole war dadurch leicht, dafs der Zeiger der Nadel, wenn die Windungen und die Nadel im Meridian sich befanden, auch über der Theilung des Nonius sich befand, also die Lage der Nadel gegen den Nonius genau bestimmt werden konnte. Man brauchte also nur nach erfolgter Ablenkung der Nadel den Nonius so lange nachzudrehen, bis der Zeiger wieder auf denselben Theil des Nonius einspielt, und dann α' zu beobachten.

In den nachfolgenden Versuchsreihen sind die Ablenkungen der Sinusbussole und die entsprechenden Ablenkungen der Tangentenbussole angegeben; nimmt man die Sinus der ersten Angaben als die wahren Stromstärken an, und bestimmt, welche Tangenten ihnen entsprechen, so erhält man die in der dritten Columne enthaltenen berechneten Ablenkungswinkel der Tangentenbussole, die vierte enthält den Unterschied der beobachteten und berechneten Winkel.

(*A*)

α'.	α		Differenz.
	beobachtet.	berechnet.	
14° 50',5	14° 21',7	14° 22',0	+ 0',3
23 32,4	21 47,0	21 46,5	− 0,5
24 46,2	22 46,7	22 44,0	− 2,7
34 46,0	29 43,0	29 41,6	− 1,4
47 14,3	36 19,3	36 17,0	− 2,3

(*B*)

α'.	beobachtet.	berechnet.	Differenz.
4° 59',5	4° 58',0	4° 58',3	+ 0',3
9 45,0	9 40,0	9 37,2	− 2,8
14 22,0	14 0,0	13 56,2	− 3,8
21 10,0	19 58,0	19 51,3	− 6,7
24 36,5	22 38,0	22 36,5	− 1,5
29 40,0	26 19,3	26 20,0	+ 0,7

(*C*)

α'.	beobachtet.	berechnet.	Differenz.
12° 52'	12° 32'	12° 33',2	+ 1',2
30 48	27 6	27 6,9	+ 0,9
61 34	41 20	41 19,7	− 0,3

Die Reihen (*A*) und (*C*) lassen keinen Zweifel übrig, dafs das Gesetz der Tangenten richtig sey; die Reihe (*B*) hat eine Differenz 6,7, die gröfser ist als man sie aus den Beobachtungen erwarten könnte; allein diese Reihe ist auch weniger genau, denn die Ablenkungen sind bei ihr nur nach einer Seite beobachtet worden, dagegen in (*A*) und (*C*) die angegebenen Ablenkungen die Mittel sind aus den Ablenkungen desselben Stroms nach beiden Seiten. — Die Reihe (*C*) habe ich mit Hrn. Nervander gemeinschaftlich beobachtet.

5) Die dritte Berichtigung meines Multiplicators geschah durch Vergleichung mit elektrolytischer Action. Die ersten Versuche wurden auf die Weise angestellt, dafs ein durch das Agometer constant gehaltener Strom durch ein Voltameter mit Platinelektroden hindurchgeleitet wurde, aus welchem eine Röhre in die pneumatische Wanne hin-

einreichte; hier liefs ich das Knallgas sich erst eine Zeit lang frei entwickeln, dann ward in einem am Chronometer beobachteten Zeitmoment eine graduirte Röhre darüber-geschoben, das Gas bis zu einem bestimmten Moment aufgefangen, in demselben aber die Röhre wieder an die Seite geschoben. Die Röhre war in Cubikcentimeter getheilt; es ward die Temperatur des Gases an einem neben die Röhre gehängten Thermometer beobachtet, so wie der Barometerstand, und die Ablesung erst nach etwa einer Viertelstunde vorgenommen, damit eine etwanige höhere Temperatur des Gases sich verlieren möchte; auch haben mich Versuche, wo die Ablesung nach bestimmten Zeitperioden vom Augenblick der Entwickelung an wiederholt wurden, hinlänglich davon überzeugt, dafs von dieser Seite kein Fehler zu befürchten war. Beim Ablesen des Gasvolums wurde die Höhe des Wassers inwendig über der des äufsern Wassers gemessen und das Volum dafür corrigirt.

Waren nun, bei den Ablenkungen α, α', α'' der Multiplicatornadel, die auf denselben Barometerdruck und dieselbe Temperatur reducirten Gasvolumina v, v', v'' ... in den Zeiten t, t', t'' ... erhalten, und nehmen wir an, die Ströme seyen den Tangenten der Ablenkungen der Multiplicatornadel proportional, der Strom bei der Ablenkung von 1^0 aber $=1$, so sind die Ströme $F=\frac{tg\,\alpha}{tg\,1^0}$, $F'=\frac{tg\,\alpha'}{tg\,1^0}$, $F''=\frac{tg\,\alpha''}{tg\,1^0}$ etc., und also nach dem Faradayschen Satze der Proportionalität der Ströme und der elektrolytischen Action, wenn wir die Gasmenge für den Strom 1 in der Zeiteinheit mit x bezeichnen:

$$v=F.t.x$$
$$v'=F'.t'.x$$
$$v''=F''.t''.x$$
etc.

Aus diesen Gleichungen bestimmte ich x nach der Me-

thode der kleinsten Quadrate, und erhielt mit diesem x die berechneten Werthe von v, v', v'', die ich mit den beobachteten verglich. Hieraus werden die folgenden Versuchstabellen ohne Weiteres verständlich seyn:

(*A*)

α.	t in Minuten.	v beobacht.	v berechnet.	Differenzen.
27° 20	5	106,0	106,5	+ 0,5
39 40	3	101,5	101,3	— 0,2
44 0	2½	99,7	99,4	— 0,3

Das Volum in einer Minute für den Strom 1 oder $x = 0,7191$ beim Barometerstande 780^{mm},75 R. (Temp. 18,0) und bei der Temperatur 18,05 R.

In der folgenden Versuchsreihe sind alle Gasvolumina, die bei merklich verschiedenen Barometer- und Thermometerständen beobachtet wurden, bereits auf den Druck von 760^{mm},0 (Temp. $=0$) und auf die Temperatur 0 reducirt.

(*B*)

α.	t in Minuten.	v beobacht.	v berechnet.	Differenzen.
5°	12	41,31	40,95	— 0,36
10	8	55,71	55,03	— 0,68
15	6	63,00	62,73	— 0,27
20	6	85,28	85,21	— 0,07
25	5	90,87	90,97	+ 0,10
30	4	89,44	90,14	+ 0,70

Das Gasvolum bei 760^{mm} (Temp. $=0$) und 0° für 1 Minute oder $x = 0,6811$.

Die nachfolgende Versuchsreihe ist mit mehr Sorgfalt angestellt, als die früheren, indem jedes gemessene Volum das Mittel aus 4 Versuchen ist. Die Abweichun-

gen der einzelnen vier Beobachtungen vom Mittel waren nicht mehr als 0,4 Cubikcentimeter. Das Gas wurde über Quecksilber aufgefangen und beim Ablesen die Röhre so weit ins Quecksilber gesenkt, dafs dasselbe inwendig und aufserhalb in gleicher Höhe stand [1]). Die Volumina sind in der folgenden Tabelle bereits auf 760^{mm} (Temp. =0) und 0° reducirt.

(*C*)

α.	*t* in Minuten.	*v* beobacht.	*v* berechnet.	Differenzen.
10°	14	96,23	96,99	+0,76
15	9	94,10	94,75	+0,65
20	6½	92,74	92,96	+0,22
25	5	91,95	91,62	−0,33
30	4	91,37	90,78	−0,59
35	3	82,91	82,56	−0,35
40	2½	82,87	82,43	−0,44
45	2	79,97	78,57	−1,40

Das Gasvolum bei 760^{mm} und 0°, welches in einer Min. durch den Strom 1 entwickelt wird oder $x=0,6860$; dieses Resultat ist nur aus den sieben ersten Resultaten gefunden worden, indem die Ablenkungen von mehr als 40° dem Gesetze der Tangenten nicht mehr unterworfen sind. Dieses ergiebt sich auch aus der Tabelle (*C*).

Aus den Versuchstabellen (*A*), (*B*), (*C*) ersieht man, dafs die Hypothese, die Ströme seyen den Tangenten der Ablenkung proportional, auch bei elektrolytischer Action

1) Bei diesen Versuchen machte ich eine Erfahrung, welche lehrt, wie vorsichtig man beim Auffangen des Knallgases über Quecksilber seyn mufs. Als ich die Röhre nach Ablesung des Volums mit dem Daumen verschlofs und umkehrte, wobei einige Tropfen Quecksilber darin blieben, so explodirte die Mischung mir 2 Mal, durch Elektricität beim Reiben des Quecksilbers am Glase entzündet; wegen der geringen Quantität des Gases blieb übrigens die Röhre ganz und nur mein Daumen wurde von der Mündung der Röhre fortgerissen.

ihre Bestätigung findet, denn die Abweichungen der Rechnung und Beobachtung sind der Art, wie sie bei Messungen der Gasvolumina wohl erwartet werden konnten. Indessen ist in der Vertheilung der Zeichen dieser Abweichungen eine auf das Resultat influirende Ursache nicht zu verkennen; dafs aber nicht die Tangentenbussole dazu Veranlassung gab, ersieht man schon daraus, dafs in der Reihe (*B*) bei gröfsern Ablenkungswinkeln die Gasvolumina zu klein, in der Reihe (*C*) aber gerade umgekehrt zu grofs beobachtet wurden. Vielleicht könnte die, die vollkommene Uebereinstimmung störende, Ursache in der Capillarität zu suchen seyn, die im Wasser bei (*B*) den umgekehrten Effect hervorbringen mufste, als im Quecksilber bei (*C*), und in der That für (*C*) zu grofse Volumina beobachten lassen mufste. — Vielleicht aber hat auch die Verschluckung der Gase durch die Flüssigkeiten hier einen geringen Einflufs ausgeübt, die bei stärkeren Strömen und rascherer Gasentwickelung geringer seyn mufs, als beim langsamern Aufsteigen der Gasblasen, übereinstimmend mit dem Zeichen der Fehler in (*C*). Für (*B*) mufs dann aber eine andere Ursache angenommen werden.

Reducirt man den Werth von x aus der Reihe (*A*) auf den Druck 760^{mm} (Temp. $=0$) und 0°, wie die anderen Werthe es schon sind, so erhält man für die Gasmenge beim Strom 1 in einer Minute

0,6903	Cubikcentimeter nach	(*A*)
0,6811	- -	(*B*)
0,6860	- -	(*C*).

Da die Reihe (*C*), wo das Gas über Quecksilber aufgefangen wurde, mit mehr Sorgfalt angestellt ist, so glaube ich hier nicht das arithmetische Mittel, sondern die Angabe (*C*) als dem wahren Werthe näher kommend annehmen zu müssen; auch giebt das Mittel aus (*A*) und (*B*) fast denselben Werth. Wir können also annehmen, zur Vergleichung meiner Bussole mit andern, dafs

der Strom 1 an derselben einer elektrolytischen Action = 0,686 Cubikcentimeter in der Minute entspricht oder 41,16 Cubikcentimeter in der Stunde.

Aufser der Wasserzersetzung habe ich auch noch die elektrolytische Zersetzung einer Kupfervitriollösung als Prüfung meines Multiplicators angewendet. Die Elektroden waren kreisförmige Kupferscheiben von $2\frac{1}{2}$ Zoll Durchmesser, die sich in circa 1 Zoll Entfernung von einander befanden; die Anode und Kathode wurden vor Schliefsung der Kette gewogen und nach einer bestimmten Dauer der Action, nach Abspülen in Wasser und vorsichtigem Trocknen mit Löschpapier, abermals. Immer zeigte es sich, dafs die Anode mehr verloren hatte, als die Kathode gewonnen. Ich habe die Berechnung ganz wie für die Wasserzersetzung für beide Fälle ausgeführt, für die Gewichtszunahme der Kathode p und Gewichtsabnahme der Anode p'; beide Gewichte sind in Grammes bestimmt.

(*D*)

α.	t in Stunden	p (Kathode)		Differenz.	p' (Anode)		Differenz.
		beobachtet.	berechnet.		beobachtet.	berechnet.	
5°	1,250	0,471	0,476	— 0,005	0,492	0,487	+ 0,005
5	3,000	1,122	1,143	— 0,021	1,177	1,168	+ 0,009
10	2,000	1,534	1,537	— 0,003	1,578	1,570	+ 0,008
20	1,500	2,416	2,381	+ 0,035	2,471	2,431	+ 0,040
25	1,283	2,581	2,608	— 0,027	2,664	2,664	0,000
35	1,000	3,048	3,053	— 0,005	3,049	3,118	— 0,069
40	0,350	1,302	1,280	+ 0,022	1,376	1,308	+ 0,068

Die Gewichtszunahme der Kathode für den Strom = 1 in einer Stunde = 0,07610.

Die Gewichtsabnahme der Anode für den Strom = 1 in einer Stunde = 0,07773.

Nimmt man das Atomgewicht des Kupfers = 395,695 (gegen den Sauerstoff = 100), das specifische Gewicht der Luft (bei 760^{mm} und 0) = $\frac{1}{770}$ des Wassers, das spe-

specifische Gewicht des Sauerstoffs = 1,1026 an, so entspricht der Gewichtszunahme der Kathode ein Volum Knallgas = 40,29 Cub. Centim. für die Stunde, — der Gewichtsabnahme der Anode 1 Vol. Knallgas = 41,16 Cub. Centim. für die Stunde.

In der folgenden Reihe ist nur die Gewichtszunahme der Kathode bestimmt worden.

	a.	*t.*	*p* beobacht.	*p* berechnet.	Differenz.
(*E*)	10	2,0	1,563	1,542	+ 0,021
	20	1,5	2,393	2,388	+ 0,005
	30	1,0	2,512	2,524	— 0,012
	40	0,5	1,827	1,834	— 0,007

Die Gewichtszunahme ist für 1 Stunde beim Strom 1 = 0,07633, welches nach den obigen Angaben einem Volum Knallgas = 40,41 entspricht. Aus (*D*) fanden wir dieselbe Gröfse = 40,29. Diese gute Uebereinstimmung zeigt, dafs der Werth des Multiplicators vom 7. Januar 1842, wo die Reihe (*D*) beobachtet ward, bis zum 15. November 1842, wo (*E*) beobachtet ward, sich nicht geändert habe.

Auch die Resultate der Reihen (*D*) und (*E*) sind Bestätigungen des Gesetzes der Tangenten. Für den elektrolytischen Werth der Ablenkung des Multiplicators um 1° werde ich bei dem Werthe stehen bleiben, den die Wasserzersetzung gab, als das Gas über Quecksilber aufgefangen wurde. Der Verlust der Anode bei Zersetzung der Kupfervitriollösung stimmt, wie man sieht, mit dieser Angabe vollkommen überein, indem beide 41,16 Cubikcentimeter Knallgas für die Stunde beim Strom 1 geben.

Dafs nicht blofs an meinem auf die angegebene Weise construirten Multiplicator das Gesetz der Tangenten gilt, sondern auch an andern Instrumenten der Art, ergiebt sich aus dem Aufsatze des Hrn. Jacobi (*Bullet. sc. V pag.* 353. — S. Annal. Bd. XLVIII S. 26).

6) Ehe ich weiter gehe zu den Versuchen, die mit dem auf obige Weise bewährten Multiplicator angestellt sind, will ich hier einige auf diefs Instrument Bezug habende Gröfsen, die in der Folge nöthig seyn könnten, in der Kürze zusammenstellen:

1. Die Einheit aller Leitungswiderstände, wo dieses nicht ausdrücklich anders erwähnt ist, ist eine Windung meines Agometers (*A*) von Neusilberdraht. Sie ist $= 6{,}358$ Fufs eines Kupferdrahts von 0,0336 Zoll engl. Durchmesser bei der Temperatur 15°.

2. Die Einheit des Stromes ist ein Strom, der meine Multiplicatornadel um 1° abweichen macht. Die elektrolytische Action dieser Einheit des Stromes ist nach Obigem $= 41{,}16$ Cub. Centim. Knallgas bei 760^{mm} (Temp. 0) Druck und bei 0° in der Stunde. An engl. Cubikzollen $= 2{,}512$.

3. Die Einheit der elektromotorischen Kraft ist diejenige, die beim Widerstand 1 den Strom 1 hervorbringt. In dieser Einheit ist die elektromotorische Kraft eines meiner Paare Daniells im Mittelwerth sehr vieler Bestimmungen, die wenig von einander abweichen, $= 47{,}16$.

4. Folgende Leitungswiderstände sind aus sorgfältigen Versuchen hergeleitet worden:

Widerstand des Multiplicatordrahts $= 2{,}338$ Widerstand des constanten Theils des Agometers $= 0{,}134$ Widerstand der Zuleitungsdrähte zusammen $= 0{,}859$	aller in der Kette befindlichen Drähte $= 3{,}331$

Widerstand eines Daniellschen Paares bei frischer Säure $= 0{,}433$; nach 5maligem Gebrauch der Säure $= 0{,}57$; die Säure war aus 100 Th. Wasser und 6 Th. (nach Volum) englischer Schwefelsäure gemischt.

7) Bei Versuchen über die durch den galvanischen Strom entwickelte Wärme ergiebt es sich sogleich, dafs dieselbe in ihrer Quantität sehr wesentlich durch den Lei-

tungswiderstand bedingt wird, welchen der sich erwärmende Leiter dem Strom entgegensetzt; es ist also vor Allem nöthig zu bestimmen, was zu diesem Widerstande zu rechnen sey und wie man ihn bestimmen könne. Ueber die Gesetze des Widerstandes fester Leiter, z. B. Drähte, haben wir so genaue Versuche und so schöne Resultate, daſs wir für unsern Zweck dieselben mit genügender Sicherheit zum Grunde legen können; allein in Bezug auf den Widerstand, welchen Flüssigkeiten zwischen Elektroden dem Strome entgegenstellen, können wir nicht dasselbe sagen. Fechner folgerte zuerst aus seinen Versuchen, daſs hier der Strom, auſser einem Widerstande der Flüssigkeit selbst, welcher denselben Gesetzen unterworfen ist, wie der der metallischen Leiter, noch einen Widerstand beim Uebergange aus der Flüssigkeit in den festen Leiter, oder aus dem festen Leiter in die Flüssigkeit antreffe, der zuweilen bedeutender ist, wie der Widerstand der Flüssigkeiten selbst, und von der Natur der Flüssigkeiten und der in sie getauchten Elektroden abhänge. Er giebt an, daſs derselbe den eingetauchten Flächen umgekehrt proportional sey. Ich selbst habe mich bemüht, die Nothwendigkeit der Annahme eines solchen Widerstandes des Ueberganges bei magnetoelektrischen Strömen darzuthun, und Poggendorff suchte gleichfalls die Existenz desselben für solche Ströme zu beweisen, indem er zugleich zeigt, daſs er abhängig sey von der Stärke des Stromes, oder vielmehr nicht von der Gesammtstärke, sondern von seiner Stärke an jedem Eintritts- oder Austrittspunkt der Elektrode, was man Dichtigkeit des Stromes genannt hat, wofür ich aber den Ausdruck *Intensität* brauchen will, da derselbe seine frühere vague Bedeutung jetzt doch wohl schon gänzlich verloren hat. Andere Physiker, vor allen Ohm, widersprechen dagegen der Annahme eines solchen Widerstandes des Ueberganges, und meinen, daſs sich alle hieher gehörigen Erscheinungen einfach aus einer Polarisation der Platten erklären

lassen. Unter den übrigen hat Vorsselman de Heer dieses am gründlichsten sich zu zeigen bemüht, und namentlich auch meinen Versuch hierüber auf diese Weise gedeutet. Mein Versuch hatte bedeutende Veränderungen in der Stärke eines magnetoelektrischen Stromes nachgewiesen, die dadurch hervorgebracht wurden, dafs der Strom successiv durch Flüssigkeitszellen geleitet ward, die sich nur dadurch von einander unterschieden, dafs die Natur der eingetauchten Elektroden verschieden war. Ich glaubte hier von aller Polarisation abstrahiren zu können, da der magnetoelektrische Strom ja nur ein momentaner war, und man damals zur Hervorbringung der Polarisation eine gewisse Zeit der Wirksamkeit des Stromes annehmen zu müssen glaubte. Vorsselman de Heer hat nun durch Versuche nachgewiesen, dafs dem nicht so sey, dafs auch der scheinbar momentanste Strom eine bedeutende Polarisation bewirke, dafs man sich also die so kurze Dauer eines magnetoelektrischen Stromes in Gedanken in zwei Perioden zerlegen könne, wo in der zweiten die Polarisation der ersten schon ihre volle Wirkung äufsert, und der Strom dadurch geschwächt würde, wie durch einen Widerstand des Ueberganges. Ich mufs die Richtigkeit der Einwürfe Vorsselman de Heer's anerkennen, und da diese auch ihre volle Anwendung auf eine Reihe sich rasch succedirender magnetoelektrischer Ströme, wie sie Poggendorff anwendet, finden, so können auch diese Versuche nicht mehr für beweisend angesehen werden. Da nun dieses Element nothwendig von dem gröfsten Einflufs auf meine nachfolgenden Untersuchungen seyn mufs, so mufste ich vor Allem suchen, darüber ins Klare zu kommen, und habe also eine grofse Anzahl von Versuchen zu dem Zwecke angestellt, die ich zuvörderst mittheilen will. Ich ging dabei von dem Gesichtspunkte aus, dafs wenn man über die Erklärung eines Phänomens zweierlei Ansichten hat, man am sichersten zur Entscheidung hierüber kommt, wenn man zuerst die Gesetze dieses Phäno-

mens möglichst sicher zu begründen sucht, und dann untersucht, welche der streitigen Ansichten am besten mit diesen Gesetzen in Einklang zu bringen sind. Die folgenden Untersuchungen sollen uns also zuerst die Gesetze, welche man dem Widerstande des Ueberganges, wenn er wirklich existirt, zuschreiben mufs, näher bestimmen.

Die erste Frage war, *wie der Widerstand des Ueberganges oder die Polarisation von der Stärke des Stromes abhänge;* dafs er von ihr abhänge, hat schon Poggendorff gezeigt. Zu dem Ende verfuhr ich folgendermafsen: Ich brachte die Flüssigkeit mit ihren Elektroden oder, wie ich es der Kürze halber immer nennen will, die *Flüssigkeitszelle* in eine Kette, die aus einer Daniell-schen Batterie, meiner Tangentenbussole und dem Agometer nebst den dazugehörigen Hülfsdrähten bestand, und bestimmte für verschiedene Stromstärken die Angaben des Agometers, durch welche der Strom auf eine gewisse Ablenkung α an der Bussole gebracht ward; dann liefs ich die Flüssigkeitszelle aus der Kette weg und bestimmte die Agometerangabe, die den Strom wieder auf dieselbe Stärke α brachte; dann schaltete ich die Zelle wieder ein und wiederholte die erste Beobachtung. Das Mittel aus der ersten und dritten Beobachtung gab mir einen Werth des Agometers a, wenn keine Flüssigkeitszelle in der Kette war, die zweite Beobachtung einen andern Werth des Agometers a_1, wenn die Zelle sich in der Kette befand.

Setze ich nun fürs erste voraus, es existire sowohl ein Leitungswiderstand des Ueberganges L, als auch eine Polarisation der Platten p; sey ferner die elektromotorische Kraft der gebrauchten Kette $=k$, die Summe der Widerstände des Multiplicators, der Kette, der Verbindungsdrähte und des ungemessenen Stückes des Agometers $=l$, der Widerstand der Flüssigkeit $d\lambda$ (wo d die Entfernung der Platten von einander und λ der Widerstand einer Flüssigkeitsschicht bei der Entfernung 1 be-

deutet), endlich die Stromeskraft $=F$, so habe ich folgende zwei Formeln:

$$F=\frac{k}{l+a} \text{ und } F=\frac{k-p}{l+a_1+d\lambda+L}$$

aus der Gleichsetzung beider Werthe ergiebt sich die Gleichung

$$a-a_1=d\lambda+L+\frac{p}{F} \qquad (A)$$

hieraus ergiebt sich für den Fall, dafs die Polarisation $p=0$ ist

$$a-a_1=d\lambda+L \qquad (B)$$

und für den Fall, dafs der Widerstand des Ueberganges $L=0$ ist

$$a-a_1=d\lambda+\frac{p}{F}. \qquad (C)$$

8) Die erste Versuchsreihe ward mit einem Voltameter gemacht, dessen Platinelektroden, von jeder Seite eine Oberfläche von etwa $\frac{3}{4}$ Quadratzoll darbietend, ins Glas des Gefäfses eingeschmolzen waren und da mit verdünnter Schwefelsäure von dem spec. Gewicht $=1,015$ (1 Th. englische Schwefelsäure nach Volum auf 100 Th. Wasser) gefüllt ward. Die folgenden Angaben von a und a_1 sind die Mittel aus zwei Beobachtungsreihen, die nach einander und in entgegengesetzter Ordnung angestellt wurden; a und a_1 wurden am Agometer (A) gemessen.

Anzahl der Daniellschen Paare.	Angaben des Multiplicators.	F.	a.	a_1.	$a-a_1$ beobachtet.	$a-a_1$ berechnet.	Differenz.
24	40	48,07	2,306	9,013	6,707	6,785	+ 0,079
14	30	33,08	1,854	10,287	8,433	8,010	— 0,422
11	20	20,85	6,953	16,708	9,755	10,312	+ 0,558
6	10	10,10	7,338	24,541	17,205	16,942	— 0,280
4	5	5,01	7,579	37,988	30,409	30,283	— 0,116

Aus der 6ten Columne ergiebt sich sogleich, dafs die

beobachteten Werthe von $a-a_1$ von der Stärke des Stromes abhängig sind und zwar im umgekehrten Verhältnisse; den stärkeren Strömen entsprechen kleinere Werthe von $a-a_1$. Jede unserer drei Formeln (6), die wir für die drei möglichen Ansichten entwickelt haben, enthält wenigstens einen constanten Theil $d\lambda$; es mufs also die Veränderlichkeit in den übrigen Gliedern der rechten Seite unserer Gleichungen zu suchen seyn. Versuchen wir, ob wir unseren Werthen von $a-a_1$ Genüge leisten können durch einen Ausdruck von der Form

$$a-a_1=c+\frac{m}{F} \qquad (D)$$

wo also der veränderliche Theil den Strömen umgekehrt proportional gesetzt worden ist. Wir erhalten aus unserer Tabelle fünf Bestimmungsgleichungen für c und m, aus denen diese Gröfsen, nach der Methode der kleinsten Quadrate entwickelt, sich ergeben

$$c=4{,}0835 \qquad m=129{,}61.$$

Substituiren wir diese Werthe in die Bestimmungsgleichungen, so ergeben sich die berechneten Werthe von $a-a_1$, die in der 7ten Columne angeführt sind; endlich enthält die 8te Columne die Differenzen der beobachteten und berechneten Werthe. Aus ihnen ergiebt sich der wahrscheinliche Fehler jeder Beobachtung $=0{,}30$ in Windungen des Agometers, der zwar an sich bedeutend ist, allein bei Beobachtungen mit Hydroketten und Flüssigkeitszellen nicht anders erwartet werden kann. Am besten zeigt die unregelmäfsige Vertheilung der Zeichen und der Gröfsen der Fehler, dafs sie zufälliger Natur sind, und dafs daher die Annahme: die Werthe von $a-a_1$ seyen aus einem constanten Theil und einem andern dem Strome umgekehrt proportionalen zusammengesetzt, richtig sey. Hiernach folgt aus den Formeln No. 7:

1. Existirt keine Polarisation, so ergeben unsere Versuche nach Formel (B), dafs der Widerstand des Ueberganges den Stromkräften umgekehrt proportional ist.

2. Existirt kein Widerstand des Ueberganges L, so ist nach (C) die Polarisation p eine constante Gröfse für jede Stärke des Stromes.

3. Existirt p und zugleich L, so ist nach (A) die Polarisation p constant, der Widerstand des Ueberganges L aber kann entweder constant angenommen und mit $d\lambda$ als in c begriffen angesehen werden, oder er kann als in $\frac{m}{F}$ begriffen angesehen werden, und dann mufs er den Strömen umgekehrt proportional seyn.

9) Um nun auch über die Abhängigkeit des Leitungswiderstandes vom Strom ins Klare zu kommen, auch wenn er mit der Polarisation der Platten zu gleicher Zeit existirt, wurde eine etwas abgeänderte Versuchsreihe angestellt, mit einer anders construirten Flüssigkeitszelle. Die Platinelektroden in ihr waren viel gröfser, indem jede auf jeder Seite mit 20,63 Quadratzoll Oberfläche eintauchte. Sie waren an einer horizontalen mit einer Theilung versehenen Stange befestigt, und konnten an ihr in beliebige Entfernungen a von einander geschoben werden, indem sie einander parallel blieben; sie befanden sich in einem viereckigen, inwendig verpichten Holztroge, dessen Querschnitt nur so viel gröfser als die Platten war, dafs diese sich in ihm ohne anzuhaken verstellen liefsen, und in welchem die Flüssigkeit enthalten war. Die Entfernungen wurden in halben englischen Linien gemessen und sind auch so im Folgenden angegeben worden. Die Flüssigkeit war verdünnte Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,037 bei 14°,9 (3 Proc. Säure). Es wurden nun die Platten nach einander in die Entfernungen 10, 75 und 140 gebracht, und bei jeder die Bestimmungen $a - a_1$, am Agometer (B), ganz wie früher gemacht, nämlich ohne dafs sich die Flüssigkeitszelle darin befand und dann mit ihr. Dieses wurde bei verschiedenen Strömen wiederholt. So erhielt ich die folgende Versuchstabelle:

Anzahl der Daniellschen Paare.	Ablenkung des Multiplicators.	Strom.	Entfernung d.	a.	a_1.	$a-a_1$.	λ.	$L+\frac{p}{F}$
			140	2,735	8,531	5,796		
24	40	48,07	75	3,600	8,202	4,602	0,0185	3,210
			10	4,550	7,916	3,366		
			140	10,922	18,051	7,129		
24	30	33,08	75	11,674	17,574	5,900	0,0190	4,478
			10	12,553	17,203	4,650		
			140	31,003	40,550	9,547		
24	20	20,85	75	31,979	40,585	8,606	0,0190	7,058
			10	32,929	40,196	7,275		
			140	94,083	111,776	17,693		
24	10	10,10	75	95,377	111,647	16,270	0,0199	14,837
			10	96,255	111,276	15,021		
			140	93,077	124,892	32,815		
12	5	5,01	75	94,847	125,390	30,543	0,0187	29,202
			10	96,196	125,580	29,384		

Aus diesen Beobachtungen läfst sich nun folgendermafsen die Antwort auf unsere Frage herleiten. Nehme ich zwei Beobachtungen von den dreien bei ein und demselben Strom angestellten, so erhalte ich aus der allgemeinen Gleichung No. 7 (A) folgende zwei:

$$a-a_1=d\lambda+L+\frac{p}{F}$$

$$a'-a'_1=d'\lambda+L+\frac{p}{F}$$

hieraus ergiebt sich durch Substration:

$$\lambda=\frac{(a-a_1)-(a'-a'_1)}{d-d'}.$$

Ich habe nun λ hergeleitet aus der Beobachtung bei $d=10$ und $d'=75$, und dann nochmals aus $d=10$ und $d'=140$; aus beiden Werthen nahm ich das Mittel als genauern Werth für λ. Diesen Werth von λ multiplicire ich respectiv mit $d=10$, 75 und 140, und erhielt dadurch drei Bestimmungen:

$$L+\frac{p}{F}=a-a_1-d\lambda,$$

deren Mittel mir den genauern Werth von $L+\frac{p}{F}$ giebt.

Diese Werthe für λ und $L+\frac{p}{F}$ finden sich in unserer Tabelle in den Columnen 8 und 9 aufgeführt. Der Werth von λ ist merklich constant, wenigstens ist keine Spur eines regelmäſsigen Wachsthums nach der Seite der stärkern oder schwächern Ströme daran zu bemerken, ein Beweis, daſs die Annahmen der Widerstand der Flüssigkeiten sey, wie der der Drähte, den Längen der zu durchlaufenden Schichten proportional, von der Stärke der Ströme aber unabhängig, richtig ist. Die Gröſse $L+\frac{p}{F}$ aber ist sehr abhängig vom Strome, und wiederum wächst sie mit seiner Abnahme. Versuchen wir, ob wir $L+\frac{p}{F}$ den Strömen umgekehrt proportional setzen können; nehmen wir daher diese Gröſse für den Strom $1=m$ an, so haben wir die Gleichungen

$$3{,}210=\frac{m}{48{,}07} \quad \text{also } m=154{,}3$$

$$4{,}478=\frac{m}{33{,}08} \quad \text{also } m=148{,}1$$

$$7{,}058=\frac{m}{20{,}85} \quad \text{also } m=147{,}2$$

$$14{,}837=\frac{m}{10{,}10} \quad \text{also } m=149{,}8$$

$$29{,}202=\frac{m}{5{,}01} \quad \text{also } m=146{,}3.$$

Die merkliche Gleichheit der Werthe von m zeigt, daſs die Hypothese, die Gröſse $L+\frac{p}{F}$ sey den Strömen umgekehrt proportional, richtig sey. Daraus folgt für unsere drei Fälle:

1. Existirt keine Polarisation ($p=0$), so ist der Widerstand des Ueberganges den Strömen umgekehrt proportional.

2. Existirt kein Widerstand des Ueberganges ($L=0$), so ist die Polarisation p eine constante Gröſse.

3. Existiren beide, Widerstand des Ueberganges und Polarisation, so mufs ersterer dem Strome umgekehrt proportional seyn, die Polarisation aber constant für alle Ströme; denn da $\frac{p}{F}$ bereits dem Strome umgekehrt proportional ist, so mufs es auch der andere Summand L seyn, sonst könnte die Summe nicht den Strömen umgekehrt proportional seyn.

10) Ich habe eine ähnliche Reihe, nur mit anderen Platinelektroden, wovon die eine auf jeder Seite 17,87, die andere aber 20,56 Quadratzoll hielt, in demselben Apparate angestellt. Die Flüssigkeit war ebenfalls verdünnte Schwefelsäure, aber von beiläufig dem doppelten Gehalt an Schwefelsäure (6 Volum engl. Schwefelsäure auf 100 Volum Wasser); ihr specifisches Gewicht war 1,055 bis 15,3 R. Die folgende Tabelle enthält diese Versuchsreihe nur in etwas abgekürzter Form; ich habe nämlich nur die Differenzen $a - a_1$ bereits als Mittel zweier Versuchsreihen angeführt, da nur diese zur Berechnung nöthig sind. Das Agometer war das andere, welches ich mit (A) bezeichnete. Dieselbe Tabelle enthält auch bereits die Werthe λ und $L + \frac{p}{F}$, so wie endlich die Werthe der letzten Gröfse für den Strom 1, welche wir in der vorigen Nummer mit m bezeichnet haben.

Ströme F.	$a - a_1$ für die Entfernung			λ.	$L + \frac{p}{F}$.	m.
	140.	75.	10.			
48,07	4,060	3,464	2,819	0,00949	2,736	131,3
33,08	5,294	4,654	4,093	0,00894	4,014	132,7
20,85	7,300	6,730	6,126	0,00916	6,032	125,8
10,10	13,101	12,530	11,892	0,00956	11,791	119,1
5,01	24,097	23,526	22,907	0,00943	22,803	114,2

In dieser Versuchsreihe stimmen die Werthe von m bei weitem weniger mit einander überein, als bei der in

der vorigen Nummer; sie nehmen offenbar mit der Stärke des Stromes ab, wovon nur die beiden ersten Beobachtungen eine Ausnahme machen; die Werthe von $L+\frac{p}{F}$ haben wir also für schwächere Ströme zu gering gefunden, was wohl daher rührt, dafs wir die Werthe für λ für schwächere Ströme gröfser fanden als für stärkere. Es ist schwer zu sagen, worin der Grund dafür zu suchen sey; ich glaube aber, dafs der Umstand von Einflufs gewesen ist, dafs die eine Elektrode nicht bis nah an den Boden des Kastens reicht, wie die andere, und wie beide im Versuch der vorigen Nummer. Abstrahiren wir von dieser Unregelmäfsigkeit und nehmen die Mittel aus den Werthen von λ und m, so finden wir dafür $\lambda = 0{,}00932$, $m = 124{,}6$. Da beide am Agometer (A) gemessen sind, so lassen sich diese Werthe nicht unmittelbar mit den frühern am Agometer (B) gemessenen vergleichen. Eine sorgfältige Versuchsreihe hat aber bei Vergleichung der beiden Agometer ergeben, dafs am (B) $1 = 0{,}87$ von (A) ist. Reduciren wir hiernach die Werthe von λ und L der frühern Versuche auf (A), so finden wir $\lambda = 0{,}0165$ und $m = 129{,}7$. Der Werth von λ ist bedeutend geringer als in der vorigen Nummer, wie er auch seyn mufste, da die Säure mehr concentrirt war; genau lassen sie sich aber nicht vergleichen, da die Höhen der eingegossenen Flüssigkeiten zwar im Allgemeinen nicht sehr verschieden gewesen seyn werden, allein doch nicht absichtlich gleich gemacht worden waren. Der Werth von m aber stimmt sehr wohl mit den Werthen dieser Gröfse in den vorigen Nummern überein, welches anzuzeigen scheint, dafs die Werthe von L und p nicht von der Concentration der Schwefelsäure abhängen.

11) Es wurden nun mit demselben Apparate Versuche derselben Art angestellt, nur bestanden die Elektroden nicht aus Platin, sondern aus Kupferplatten, die so genau wie möglich die ganze Breite des Kastens aus-

füllten und auf den nicht gegeneinander gewandten Seiten mit Wachs überzogen waren. Da die Versuche ganz nach der Methode, die in der vorigen Nummer angewendet wurde, angestellt wurden, so stelle ich die Resultate in ganz ähnlichen Tabellen zusammen, so dafs sie ohne weitere Erklärung aus dem Vorigen verständlich seyn werden. Das angewendete Agometer war das Agometer (*A*). Die eingetauchte Oberfläche der Elektroden war 19,27 Quadratzoll engl. Die Flüssigkeit war verdünnte Schwefelsäure von 1,015, bei der Temperatur 14,9 R. (1 Proc. engl. Schwefelsäure dem Volum nach).

(*A*)

Ströme F.	$a-a_1$ für die Entfernungen			λ.	$L+\frac{p}{F}$.	m.
	140.	75.	10.			
48,07	5,362	3,278	1,197	0,0321	0,872	41,86
33,08	5,622	3,659	1,484	0,0326	1,143	37,80
20,85	6,307	4,192	2,118	0,0320	1,806	37,66
10,10	7,831	5,831	5,709	0,0321	3,383	34,18
5,01	10,857	8,763	6,663	0,0323	6,339	31,67
			Mittel	0,0322		36,63

In einer zweiten Versuchsreihe wurde eine verdünnte Schwefelsäure von 1,030 bei 14,9 R. (3 Proc. engl. Schwefelsäure dem Volum nach) angewendet; die Flüssigkeit stand genau eben so hoch, wie in der vorigen Reihe, die Oberfläche der Elektroden war also dieselbe.

(*B*)

Ströme F.	$a-a_1$ für die Entfernungen			λ.	$L+\frac{p}{F}$.	m.
	140.	75.	10.			
48,07	2,791	1,936	0,995	0,0141	0,850	40,86
33,08	3,181	2,268	1,330	0,0143	1,187	39,26
20,85	3,841	2,875	1,894	0,0150	1,745	36,38
10,10	5,469	4,493	3,507	0,0151	3,357	33,91
5,01	8,423	7,523	6,527	0,0150	6,398	31,89
			Mittel	0,0147		36,46

Für eine dritte Reihe wandte ich eine verdünnte Säure von 1,065 bei 13,7 R. an (6 Proc. engl. Schwefelsäure dem Volum nach). Sonst waren alle Umstände dieselben.

(*C*)

Ströme F.	$a - a_1$ für die Entfernungen			λ.	$L + \frac{p}{F}$.	m.
	140.	75.	10.			
48,07	2,091	1,471	0,806	0,01000	0,706	33,93
33,08	2,503	1,894	1,262	0,00963	1,164	38,50
20,85	3,126	2,472	1,889	0,00910	1,813	37,80
10,10	4,753	4,126	3,477	0,00990	3,376	34,10
5,01	7,808	7,240	6,587	0,01000	6,462	32,37
			Mittel	0,00973		35,34

Aus diesen drei Reihen lassen sich nun folgende Resultate ziehen:

1. Obgleich die Werthe von m in allen drei Reihen eine Zunahme für stärkere Ströme zeigen, wie wir dieses in der letzten Versuchsreihe der vorigen Nummer bereits für Platinelektroden erkannten, so ist die Abweichung von dem mittlern Werthe 36,14 doch so wenig bedeutend, dafs auch für Kupferelektroden die Folgerungen der Nummer 9 gelten, je nachdem man nur eine Polarisation, oder nur einen Widerstand des Ueberganges, oder beide zusammen annimmt.

2. Der Werth von m ist auch für Kupferelektroden unabhängig von der Concentration der Säure, wie solches schon für Platinelektroden erwiesen ist.

3. Der Werth von m ist aber sehr verschieden für Kupferelektroden und für Platinelektroden, dort erhielten wir im Mittel 137,1, hier aber ist dieser Werth im Mittel 36,14.

4. Die Widerstände der Flüssigkeit selbst sind den Entfernungen der Elektroden proportional und für alle Ströme constant. Bei demselben Querschnitt fanden sich diese Widerstände für die Entfernung 1 oder λ

für die Säure des spec. Gewichts 1,015 = 0,03270
1,030 = 0,01470
1,064 = 0,00973

Diese Werthe stimmen sehr wohl zu den zwischen Platinelektroden gefundenen, können aber nicht streng mit ihnen verglichen werden, weil die Höhe der Flüssigkeit in den Kasten nicht genau dieselbe war. Wir fanden dort für die Säure

spec. Gewichts 1,037 = 0,0165
1,065 = 0,0093.

12) Zuletzt wurde noch mit demselben Apparate eine ähnliche Versuchsreihe, wie die so eben beschriebene, angestellt, nur bestand die Flüssigkeit aus einer nahezu gesättigten Auflösung von Kupfervitriol zwischen Kupferelektroden. Der Querschnitt der Flüssigkeit war derselbe, wie in den Versuchen der vorigen Nummer. Agometer (A).

Ströme F.	$a-a_1$ für die Entfernungen			λ.	$L+\frac{p}{F}$.	m.
	140.	75.	10.			
48,07	9,855	5,568	1,222	0,0655	unbestimmt	
33,08	9,677	5,370	1,002	0,0600	0,040	1,423
20,85	9,470	5,167	0,831	0,0663	0,184	3,840
10,10	9,263	4,996	0,706	0,0665	0,362	3,656
5,05	8,763	5,007	0,578	0,0662	0,583	2,920
			Mittel	0,0649		2,960

Für den Strom 48,07 war die Gröfse $L+\frac{p}{F}$ so gering, dafs ich für dieselbe mitunter negative Werthe erhielt; der geringe Werth dieser Gröfse für den Strom 33,08 ist gewifs auch die Ursache, dafs m hier so gering ausfällt. Auch hier zeigen die Werthe von m, dafs auch für diese Flüssigkeit und Kupferelektroden die Schlüsse der Nummer 9 gelten. Der Widerstand der Flüssigkeit bei der Entfernung 1 oder λ ist im Mittel = 0,0649, d. h. doppelt so grofs, als für die Schwefelsäure 1,015; die

Säure leitet also bedeutend besser als das Kupfervitriol bei der hier angewendeten Concentration. Für sehr concentrirte Kupfervitriollösung hat mir aber eine andere Beobachtungsreihe, die ich hier nicht mittheile, da sie in anderer Beziehung fehlerhaft war, den Werth von $\lambda = 0{,}0200$ gegeben.

(Fortsetzung folgt.)

III. *Ueber die Natur des eigenthümlichen Geruches, welcher sich sowohl am positiven Pole einer Säule während der Wasserelektrolyse, wie auch beim Ausströmen der gewöhnlichen Elektricität aus Spitzen entwickelt; von C. F. Schönbein.*

(Mitgetheilt vom Hrn. Verfasser aus den Denkschriften der Academie zu München.)

Herr de la Rive hat meine in den Denkschriften der Academie veröffentlichte Abhandlung [1]) über den elektrischen Geruch seiner Aufmerksamkeit gewürdigt, und die von mir erhaltenen Resultate bestätigt; er giebt aber den letztern eine von der meinigen gänzlich verschiedene Deutung, und stellt die Eigenthümlichkeit der besagten riechenden Materie in Abrede [2]).

Zunächst macht dieser Physiker gegen die von mir aufgestellte Hypothese zwei Einwendungen. Wäre das Ozon in der Luft oder im Wasser, z. B. als Ozonwasserstoff vorhanden, so müfste man, sagt de la Rive, bei der Wasserelektrolyse einen Ueberschufs von Wasserstoff am negativen Pole erhalten und in der Atmosphäre Ozonwas-

1) S. Annalen Bd. L S. 616.

2) S. Annalen Bd. LIV S. 402.

wasserstoff antreffen. Dann behauptet er zweitens, dafs augenblickliche elektrische Entladungen, wie sie z. B. bei dem Blitzschlage und der Leidner Flasche stattfinden, keine chemische Zersetzungen zu veranlassen vermöchten, und folglich der Blitz auch die in der Luft vermuthete Ozonverbindung nicht zerlegen könnte.

Was nun den ersten dieser Einwürfe betrifft, so ist die Beseitigung desselben, wie mir scheint, eine sehr leichte Sache.

Schon in meiner Abhandlung über den elektrischen Geruch habe ich die Vermuthung ausgesprochen, dafs die fragliche Ozonverbindung in äufserst geringen Mengen sowohl in der Luft als auch im Wasser vorhanden sey. Nehmen wir nun beispielsweise an: im reinen Wasser befinde sich ein ganzes Tausendtheil Ozonwasserstoffs, und es zersetzen sich bei der Elektrolyse des Wassers tausend Theile dieser Flüssigkeit auf einen Theil Ozonwasserstoffs, so würde der unter solchen Umständen erhaltene Wasserstoffüberschufs so unbedeutend seyn, dafs derselbe weder durch Wägung, noch durch Messung mit Sicherheit dargethan werden könnte, und nichts destoweniger könnte das am positiven Pole freigewordene Ozon in solcher Menge vorhanden seyn, um das Geruchsorgan noch stark zu afficiren. Wissen wir doch, dafs eine einzige Blase Schwefelwasserstoffgas ein ganzes Zimmer verpesten kann, und dafs unwägbar kleine Mengen von Moschus grofse Säle mit einem durchdringenden Geruch zu erfüllen vermögen. Fände sich aber das Ozonwasserstoff in einer noch viel kleinern als der vorhin angenommenen Quantität im Wasser und in der Luft vor, so könnten durch dessen Zersetzung doch alle die von mir beobachteten Geruchswirkungen und Volta'schen Erscheinungen noch eintreten. Wenn also Wasser oder Luft auch nur ein Milliontheil ihres Gewichts von der Ozonverbindung enthielten, wie könnte man in diesem Falle daran denken, auf dem gewöhnlich analy-

tischen Wege und durch Wägen die Menge derselben zu bestimmen! Finden nun unsere Chemiker mit ihren verhältnifsmäfsig immer noch rohen Untersuchungsmitteln kein Ozonwasserstoff in der Luft oder im Wasser, so beweist diefs, sollte ich denken, ganz und gar nicht, dafs diese Verbindung gar nicht in ihnen enthalten sey. Wir wissen mit Gewifsheit, dafs die Atmosphäre der Sammelplatz einer grofsen Anzahl sehr verschiedenartiger Stoffe ist, und doch vermögen wir nur wenige derselben vermittelst unserer Reagentien nachzuweisen, d. h. nur diejenigen, welche in merklicher Menge darin enthalten sind.

Ich glaube daher, dafs durch den ersten Einwurf, den Hr. de la Rive gegen meine Hypothese gemacht hat, dieselbe nicht widerlegt worden ist.

Den zweiten anlangend, so wage ich zu behaupten, dafs der verdiente Genfer Chemiker sich täuscht, wenn er glaubt, dafs elektrischen Entladungen von nur augenblicker Dauer die Fähigkeit abgehe, elektrolytische Verbindungen zu zerlegen. Sie elektrolysiren eben so gut als continuirliche Ströme oder Entladungen.

Schon Faraday hat in seinen schönen Untersuchungen über den Voltaismus aufmerksam gemacht auf die innige Beziehung, welche zwischen der Leitungsfähigkeit eines zusammengesetzten Körpers und dessen elektrolytischer Zersetzbarkeit besteht, und Grove, wie auch meine Wenigkeit, haben nachgewiesen, dafs nicht der allerschwächste Volta'sche Strom durch einen Elektrolyten gehen kann, ohne einen Theil des letzteren zu zerlegen.

Wenn also Stromleitung und Elektrolyse zwei Thätigkeiten sind, die in einem elektrolytischen Körper immer gleichzeitig stattfinden, wenn also die eine ohne die andere gar nicht möglich ist, so wäre es höchst wunderbar, würde z. B. eine Leidner Flasche durch Wasser sich entladen können, ohne eine Portion des letzteren zu zerlegen. Es würde eine derartige Thatsache zu der

Annahme führen, dafs die Leitung der gewöhnlichen Elektricität durch das Wasser nicht durch eine Aufeinanderfolge von Wasserzersetzung und Wasserbildung, mit andern Worten, nicht durch die Elektrolyse dieser Flüssigkeit sich vermittelte, sondern dafs in dem gegebenen Falle die Ausgleichung der Gegensätze der gewöhnlichen Elektricität auf eine ganz andere Weise stattfände als die ist, in welcher sich die Volta'schen aufheben.

Nun ist aber auf das Genügendste durch mehrere Physiker, und namentlich durch Faraday, der Beweis geführt worden, dafs die gewöhnliche und die Volta'sche Elektricität in nichts Wesentlichem von einander sich unterscheiden, dafs beide vollkommen identisch sind. Wenn aber dem so ist, so kann auch der sogenannte Durchgang der gewöhnlichen Elektricität durch Wasser nicht ohne die Elektrolyse des letzteren stattfinden.

Die Richtigkeit dieser Folgerung läfst sich indessen auch auf experimentellem Wege darthun, und das elektrolysirende Vermögen einer elektrischen Entladung aufser allen Zweifel setzen.

Eine Leidner Flasche, deren Belege einen Flächeninhalt von 4 Quadratfufs haben, wurde von mir durch eine Scheibenmaschine nahe bis zum Maximum geladen, und zwar in der Weise, dafs der innere Beleg positiv war. In ein gewöhnliches Trinkglas, mit chemisch reinem Wasser gefüllt, liefs ich zwei Goldstreifen so eintauchen, dafs sie etwa 2 Zoll in der Flüssigkeit von einander abstanden und leicht mit den Belegen der Flasche in Verbindung gebracht werden konnten.

Entlud ich nun die Flasche durch die besagten Goldstreifen und das Wasser, so zeigten sich jene merklich polarisirt; denn brachte man sie in frisches Wasser und verband sie mit dem Galvanometer, so wich die Nadel um 40° ab, und es ergab sich aus der Richtung des secundären Stroms, dafs der Streifen, welcher mit dem positiven Beleg in Verbindung gestanden hatte, negativ, der

andere Streifen aber positiv war. Ich habe diesen Versuch sehr oft wiederholt und dabei immer das gleiche Resultat erhalten. Auch mit verschieden gesäuertem und salzhaltigem Wasser experimentirte ich viel, und es ist kaum nöthig zu sagen, dafs die mit ihnen gewonnenen Ergebnisse mit dem vorhin erwähnten Resultate im vollkommensten Einklang standen.

Es ist von mir schon früher gezeigt worden, dafs die Polarisation der Elektroden der allersicherste Beweis einer an ihnen stattgefundenen Elektrolyse sey, und wenn ich mich nicht täusche, erkennt die Mehrzahl der Physiker, und namentlich auch de la Rive die Untrüglichkeit dieses Kennzeichens an. Letzterer wird daher auch gerne zugeben, dafs während der Entladung einer Leidner Flasche durch elektrolytische Flüssigkeiten diese auch theilweise zerlegt werden. Wenn er aber dieses Zugeständnifs macht, so mufs er auch die Möglichkeit, ja Nothwendigkeit anerkennen, dafs der Blitz ebenfalls ein elektrolysirendes Vermögen besitze, und also wohl im Stande sey, das in der Luft vermuthete Ozonwasserstoff zu zerlegen.

Indessen machen einige Thatsachen es wahrscheinlich, dafs elektrische Entladungen in gewissen Fällen chemische Zersetzungen veranlassen, die von der Elektrolyse wesentlich verschieden sind.

Eine derartige Thatsache ist der bekannte Wollaston'sche Versuch, in welchem vermittelst zweier feiner Platindrähte Maschinenelektricität von dem einen in Wasser ein-, und von dem andern ausgeführt wird. Unter diesen Umständen findet eine Wasserzersetzung an den Drahtspitzen statt, es entwickelt sich jedoch an jeder einzelnen Spitze Wasserstoff und Sauerstoff zu gleicher Zeit, was zu beweisen scheint, dafs hier keine gewöhnliche Elektrolyse stattfindet. Es könnte daher recht wohl seyn, dafs der Blitz, indem er durch die Luft fährt, darin enthaltene chemische Verbindungen nicht nur elektrolysirte,

sondern auch noch auf eine aufsergewöhnliche Weise zerlegte, in der Art z. B. wie elektrische Funken eine Anzahl zusammengesetzter Gase zersetzen.

Ich will jedoch auf diesen Umstand zum Behufe der Vertheidigung meiner Hypothese gar kein besonderes Gewicht legen, indem es mir genügt, gezeigt zu haben, dafs elektrische Entladungen von nur augenblicklicher Dauer elektrolytische Verbindungen zu zerlegen im Stande sind.

Wenn nun eine elektrische Ausgleichung von unendlich kurzer Zeitdauer einen Elektrolyten zerlegen kann, so dürfen wir auch erwarten, dafs eine Aufeinanderfolge solcher Entladungen, dafs also z. B. die von einer gewöhnlichen Scheibenmaschine erzeugte, und durch Wasser oder durch einen andern Elektrolyten geleitete, diese Verbindungen in ihre Bestandtheile trenne. Faraday hat durch eine Anzahl von Versuchen gezeigt, dafs dem so ist, und dafs namentlich Jodkalium in merklicher Menge unter den erwähnten Umständen elektrolysirt werden kann.

Um mich zu vergewissern, dafs selbst reines Wasser durch die von einem gewöhnlichen Conductor in diese Flüssigkeit geführte Elektricität zerlegt werde, setzte ich denselben (den Conductor) in leitende Verbindung mit einem Gold- oder Platinstreifen, der in ein mit Wasser gefülltes Glasgefäfs eintauchte, und liefs einen andern ähnlichen Streifen, in das gleiche Gefäfs tauchend, mit der Erde communiciren. Eine einzige Umdrehung meiner Scheibe reichte schon hin, um den Metallstreifen einen merklichen Grad von Polarität zu geben, und fünf und zwanzig Umdrehungen polarisirten jene so stark, dafs sie die Nadel meines Galvanometers um 50° ablenkten. Es ist kaum nöthig zu bemerken, dafs derjenige Streifen, welcher als positive Elektrode bei diesem Versuche diente, negativ, der andere Streifen positiv polarisirt wurde.

Indem nun das sogenannte Ausströmen der gewöhnlichen Elektricität aus Spitzen in die umgebende Luft ein

wahrer elektrischer Entladungs- oder Ausgleichungsact ist, so kann und mufs auch da, wo eine solche Ausströmung stattfindet, eine Elektrolyse erfolgen, falls sich am Orte elektrolytische Körper vorfinden. Wäre also in der den Conductor umgebenden Luft Ozonwassertoff vorhanden, so könnte derselbe wohl auch zersetzt werden.

Nach de la Rive's Meinung rührt der eigenthümliche Geruch, welcher während der Elektrolyse des Wassers an der positiven Elektrode sich entwickelt, von nichts Anderem, als von Gold- oder Platinoxyd her. Das eine oder das andere dieser Oxyde soll von dem an dem positiven Pole sich entwickelnden Sauerstoff fortgerissen werden und in diesem Gase suspendirt bleiben.

Der Phosphorgeruch, der sich bei Blitzschlägen und beim Ausströmen der gemeinen Elektricität aus Metallspitzen etc. zeigt, wird von dem Genfer Physiker ebenfalls Metalloxydtheilchen zugeschrieben.

Ehe wir in eine umständlichere Erörterung dieser Ansicht eintreten, wollen wir bemerken, dafs nach den bisherigen Annahmen der Physiologen feste und flüssige Substanzen das Geruchsorgan nicht afficiren, und nur gewisse gas- oder dampfförmige Materien dieses zu thun vermögen.

Ist diese Annahme richtig, so kann kein Metalloxyd riechen, da alle Verbindungen dieser Art bei gewöhnlicher Temperatur bekanntlich fest sind. Wir wollen aber die Riechbarkeit fester und fein zertheilter Körper zugeben.

Suspendirt man fertig gebildetes Platin- oder Goldoxyd in Wasser, und verursacht man in diesem die Entwicklung irgend einer geruchlosen Gasart, führt man also z. B. einen Luftstrom geradezu in die Flüssigkeit ein, so bemerkt man auch nicht den entferntesten Geruch nach Phosphor, eben so wenig als ein solcher wahrgenommen wird, wenn man unmittelbar feinen Staub von Gold-, Platin- oder irgend einem andern Metalloxyd in die Nase zieht. Oder müssen etwa die Theilchen des Platin-

oxyds etc. von einer gewissen Kleinheit seyn, um auf die Geruchsnerven wirken zu können?

Wie schon bemerkt, sind, nach de la Rive's Meinung, Gold- oder Platinoxydtheilchen im Sauerstoffgas, das sich an einer positiven Gold- oder Platinelektrode entwickelt hat, suspendirt.

Nach meinen Beobachtungen hält der elektrische Geruch viele Tage lang in einem wohlverschlossenen Gasgefäfs an; wenn nun der fragliche Geruch von festen Oxydtheilchen herrührte, sollte nicht schon nach wenigen Stunden die schwere Substanz auf den Boden und an die Wandungen der Flasche sich abgesetzt haben? Giefst man in ein mit dem elektrischen Geruch erfülltes Gefäfs Wasser, und schüttelt dieses noch so lange mit dem gasförmigen Inhalt, so riecht es nach dem Oeffnen immer noch nach Phosphor; man sollte aber glauben, dafs unter diesen Umständen die im Sauerstoffgase suspendirt gewesenen Oxydtheilchen vom Wasser aufgenommen würden. Läfst doch Hr. de la Rive selbst von dem Wasser die nach seiner Meinung an den Spitzen eines Conductors sich bildenden Oxydstäubchen aufgesogen und zurückgehalten werden.

Wenn die vorhin erwähnten Thatsachen nun irgend einen Schlufs zulassen, so ist es nach meinem Ermessen derjenige, dafs das riechende Princip Gasform besitzt. Da nun Platin- oder Goldoxyd in diesen Zustand nicht zu treten vermag, so kann von denselben auch der eigenthümliche Geruch nicht herrühren.

Die negative Polarität, welche Gold- oder Platinstreifen annehmen, wenn man diese Metalle auf einige Augenblicke in eine Flasche hält, die das riechende Princip (mit Sauerstoff gemengt) einschliefst, leitet der Genfer Physiker von Metalloxydtheilchen her, welche sich auf besagte Streifen absetzen.

Ich habe nun gezeigt, dafs ein so polarisirter Streifen sein elektromotorisches Vermögen wieder verliert,

wenn man ihn auf kurze Zeit in eine Wasserstoffgas-Atmosphäre hält.

Die Aufhebung der negativen Polarität des Streifens beruht, nach de la Rive, auf einer durch den Wasserstoff bewerkstelligten Reduction der auf dem Metalle abgelagerten Gold- oder Platinoxydtheilchen. Schon früher ist bemerkt worden, dafs freies Wasserstoffgas bei gewöhnlicher Temperatur diese Metalloxyde nicht zu desoxydiren vermöge. Dafs aber die fragliche Depolarisation der Metallstreifen in keinem Falle auf einer derartigen Reduction beruhe, geht auf das Bestimmteste aus der einfachen Thatsache hervor, dafs die riechende Substanz mit Wasserstoffgas zusammengebracht werden kann, ohne dafs dadurch deren Geruch zerstört würde.

Ich liefs Tage lang ein solches Gemenge in einer Glasflasche zusammenstehen, setzte dasselbe sogar dem Sonnenlichte aus, und doch verschwand unter diesen Umständen der elektrische Geruch nicht. Rührte nun dieser letztere von suspendirten Gold- oder Platinoxydtheilchen her, und würden diese durch Wasserstoffgas schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt, so müfste nothwendig dieses Element den fraglichen Geruch schnell zerstören. Da dem aber nicht so ist, so wird Hr. de la Rive gewifs selbst zugeben, dafs die angeführte Thatsache stark gegen seine Hypothese spricht.

Mit dieser scheint mir eine andere Thatsache in üblem Einklang zu stehen. Nach de la Rive's eigner Behauptung vermag Salpetersäure oder Schwefelsäure Platin- oder Goldoxyd aufzulösen; wenn nun der elektrische Geruch von letzteren Verbindungen herrührt, wie kommt es denn, dafs die genannten Säuren, mit dem riechenden Princip geschüttelt, dieses nicht aufnehmen und den Geruch zerstören?

Da de la Rive behauptet, dafs alle Metalloxyde im fein zertheilten Zustande phosphorartig riechen, so möchte ich fragen, warum der elektrische Geruch auch

nicht einmal spurenweise zum Vorschein kommt, wenn man zum Beispiel Kalilösung als elektrolytische Flüssigkeit anwendet, und leicht oxydirbare Metalle, wie z. B. Kupfer, Eisen etc., als positive Elektroden functioniren läfst. Die unter diesen Umständen sich bildenden Metalloxyde vermögen sich ja nicht in der Zersetzungsflüssigkeit aufzulösen, und könnten demnach durch den Sauerstoff, der sich mit der Materie der Elektrode nicht verbindet, auch fortgeführt werden und in diesem Gase suspendirt bleiben.

Meine Beobachtung, dafs an der positiven Platin- oder Goldelektrode das riechende Princip sich nicht entwickelt, wenn dieselbe in stark erwärmte verdünnte Schwefelsäure eintaucht, erklärt de la Rive durch die Annahme, dafs das an der Elektrode sich bildende Gold- oder Platinoxyd sofort wieder durch die heifse Flüssigkeit reducirt werde.

Gewöhnliches Gold- oder Platinoxyd reduciren sich aber nicht in erwärmter verdünnter Schwefelsäure, weshalb auch de la Rive'sche Erklärung nicht wohl die richtige seyn kann.

Es ist bekannt, dafs, wenn die Poldrähte einer kräftigen Säule erst in Berührung gebracht und dann von einander getrennt werden, ein Lichtbogen zwischen denselben entsteht und Theilchen vom positiven Pole hinüber wandern nach dem negativen. Diese Ueberführung findet im luftleeren, wie im lufterfüllten Raume statt. De la Rive führt in seiner Abhandlung an, dafs er diesen Versuch angestellt, als Pole schwammförmiges Platin benutzt und hiebei einen schwachen Geruch bemerkt habe. Woher nun dieser letztere auch rühren mochte, Platinoxyd kann in keinem Fall die Ursache davon gewesen seyn, da bei einer so hohen Temperatur, wie sie bei dem fraglichen Versuche stattfindet, kein Platinoxyd zu existiren vermöchte. Ueberdiefs beweisen die Versuche von Grove, Daniell und andern Physikern, dafs

wenn die Substanz des positiven Poles Platin ist, dieser Körper in metallischer Beschaffenheit auf dem negativen Pole abgesetzt wird. Folglich beweist der von de la Rive angeführte Versuch nichts zu Gunsten seiner Hypothese. Ist der positive Pol ein leicht oxydirbares Metall, wie z. B. Zink, und wird der erwähnte Versuch in der Luft ausgeführt, so wird dasselbe allerdings oxydirt, und es setzt sich auf dem negativen Pol ein Oxyd ab, meines Wissens bemerkt man aber während dieses Phänomens den elektrischen Geruch nicht.

Erörtern wir nun schliefslich noch die Hypothese, durch welche der Genfer Physiker den an unseren gewöhnlichen Elektrisirmaschinen auftretenden Geruch zu erklären sucht.

Er nimmt, wie schon bemerkt worden, an, dafs bei der elektrischen Entladung Metalltheilchen vom Conductor oder den Ausströmungsspitzen sich ablösen, diese von der umgebenden Luft oxydirt werden, und dieser Oxydstaub es eben sey, durch welchen der phosphorartige Geruch veranlafst werde. De la Rive führt zur Bekräftigung dieser Ansicht die Versuche Priestley's an, welche zeigen, dafs der aus einem Conductor hervorschlagende Funken mit metallischen Theilchen beladen sey, und diese in der Richtung der positiven Elektricität sich bewegen. Die Resultate des britischen Naturforschers selbst als zuverlässig betrachtend, kann ich daraus die Folgerung nicht ziehen, welche de la Rive aus ihnen ableitet. Denn erstens ist in den fraglichen Versuchen nicht von Oxyd-, sondern von Metalltheilchen die Rede, und zweitens sollen letztere immer in der Richtung der positiven Elektricität sich bewegen.

Was nun letztere Angabe betrifft, so scheint aus derselben zu folgen, dafs ein mit negativer Elektricität beladener Conductor den eigenthümlichen Phosphorgeruch nicht erzeugen könnte, da beim Ausströmen der negativen Elektricität aus Spitzen in die umgebende Luft

keine Metalltheilchen von den letzteren sich ablösen könnten.

In der That ist auch von verschiedenen Physikern behauptet worden, dafs beim Entweichen der negativen Elektricität in die Luft kein Phosphorgeruch bemerkt werde; ich mufs aber dieser Angabe auf das Bestimmteste widersprechen, denn nach meinen Erfahrungen zeigt sich der eigenthümliche Geruch eben so gut an negativ als an positiv geladenen Conductoren, und findet in dieser Beziehung auch nicht der geringste Unterschied zwischen der Wirkungsweise beider Elektricitäten statt.

In Bezug auf den von mir vor zwei Jahren wahrgenommenen Geruch, welcher durch einen Blitzschlag entwickelt wurde, mufs ich hier nochmals bemerken, dafs meine Wohnung einige Hundert Schritte von der Kapelle entfernt ist, auf welche der Blitz gefallen; dafs zwischen dem Gebäude und meiner Wohnung eine Häuserreihe steht; dafs der Geruch in meinem Hause selbst in Zimmern wahrgenommen wurde, welche zur Zeit des Blitzschlages gänzlich verschlossen waren, und dafs man denselben acht Stunden nach erfolgtem Schlage noch bemerkte. Es kann daher wohl keine Rede davon seyn, dafs der in meiner Wohnung wahrgenommene Geruch von oxydirten Metalltheilchen herrührte, die etwa von dem auf der Kapelle stehenden blechernen Spitzkegel abgelöst und von da aus in meine Zimmer geführt worden wären. Das riechende Princip wurde in allen Theilen meiner Wohnung selbst entbunden, und zwar in demselben Augenblick, wo der Blitz die Kapelle traf.

Ich will hier nur im Vorbeigehen bemerken, dafs die zuletzt erwähnte Thatsache deshalb wichtig ist, weil sie zu beweisen scheint, dafs bedeutende elektrische Ausgleichungen selbst an Orten stattfinden, die verhältnifsmäfsig weit von der durch den Blitz unmittelbar getroffenen Stelle entfernt liegen.

Denn, wenn es eine sichere Thatsache ist, dafs der

eigenthümliche Geruch, von welcher Natur derselbe auch seyn mag, nur durch elektrische Thätigkeiten hervorgerufen wird, und wenn es unmöglich ist anzunehmen, dafs der gleiche Geruch von dem Einschlagorte aus in von ihm entfernte und verschlossene Räume geführt werde, so darf man, sollte ich denken, wohl den Schlufs ziehen: es hätten in diesen Räumen selbst elektrische Entladungen, d. h. elektrolytische Zersetzungen, stattgefunden.

Sey es aber mit diesen durch elektrische Entladungen losgerissenen Metalloxydtheilchen wie ihm wolle, so giebt es noch eine Reihe anderer Thatsachen, welche sich schwer in Einklang bringen lassen mit den von Hrn. de la Rive aufgestellten Ansichten.

Wenn wir auch von der Unwahrscheinlichkeit, dafs die Metalloxyde im festen Zustande überhaupt riechen, absehen, und deren Riechbarkeit als eine Möglichkeit ansehen; können wir denn wohl annehmen, dafs die Oxyde der verschiedenartigsten Metalle einen und eben denselben Geruch haben? Wenn dem so wäre, so würde diefs die wunderbarste aller Thatsachen seyn.

Ob die gemeine Elektricität aus Platin, ob sie aus Gold, aus Silber, aus Kupfer, aus Eisen, aus Messing oder aus irgend einem metallischen Körper ströme, ist völlig gleichgültig; der dabei sich entwickelnde Geruch bleibt für die feinste Nase immer derselbe, und es wird auch ein dem elektrischen Büschel gegenüber gehaltener Gold- oder Platinstreifen immer auf die gleiche Weise, d. h. negativ polarisirt, entspringe dieser Büschel aus einem positiv oder negativ geladenen Conductor. Da die unter diesen Umständen hervorgerufene Polarität, nach de la Rive, von Metalloxydtheilchen herrührt, die sich auf den Streifen absetzen, so müfsten jene alle den gleichen Volta'schen Charakter haben; eine Annahme, die eben so unwahrscheinlich ist als diejenige, der gemäfs alle Oxyde den gleichen Geruch besitzen. Wollen wir in-

dessen auf die eben erwähnten Umstände gar keinen Werth legen und die so ganz unwahrscheinliche Voraussetzung wirklich machen: alle Oxyde riechen gleich, alle Oxyde besitzen das gleiche elektromotorische Vermögen und jedes Metall oxydire sich, wenn aus demselben Elektricität irgend einer Art in die Luft strömt, so liegen dennoch einige Thatsachen vor, welche nach meiner Ansicht durch die Hypothese des Genfer Physikers durchaus nicht erklärt werden können.

Wenn der elektrische Geruch seinen Grund in feinen Stäubchen dieses oder jenes Metalloxyds hat, so ist klar, dafs derselbe nicht auftreten kann, wenn man die gewöhnliche Elektricität aus nicht metallischen Substanzen ausströmen läfst. Nun ist bekannt, dafs lufttrocknes Holz, namentlich stark geglühte Kohle oder Coaks die Elektricität gut leiten, und es können daher diese Substanzen sehr gut als Ausströmungsspitzen dienen.

Läfst man nun aus der Spitze eines Holzkegels Elektricität strömen, so entwickelt sich an derselben der bekannte Geruch in einem auffallend starken Grade und polarisirt sich ein in den elektrischen Büschel gehaltener Platinstreifen merklich negativ. Ganz dieselben Resultate werden erhalten, wenn Kohle oder Coaks als Ausströmungsspitzen dienen. Von welcher chemischen Natur sollten nun die Theilchen seyn, die sich unter dem Einflusse der Elektricität von dem Holzkegel ablösen? Giebt es etwa ein Holzoxyd, und riecht, wenn dem so ist, dieses wie die Oxyde der Metalle? Ich denke, Niemand werde diese Frage bejahen wollen.

Dienen Kohlenstücke als Ausströmungsspitzen, so könnte möglicherweise eine der gasförmigen Oxydationsstufen des Kohlenstoffs sich bilden. Aber weder Kohlensäure noch Kohlenoxydgas besitzen einen Geruch, auch nur entfernt demjenigen ähnlich, welcher während der elektrischen Ausströmung an den besagten Kohlenspitzen entbunden wird. Wenn aber dieser Geruch von den

erwähnten Verbindungen nicht herrührt, woher soll er denn kommen?

Ich finde für nöthig, dem Gesagten noch beizufügen, dafs ich mit einer grofsen Anzahl der verschiedenartigsten leitenden Körper metallischer und nicht metallischer Natur Versuche anstellte, und nie wahrnehmen konnte, dafs bei irgend einer dieser Substanzen als Ausströmungsspitze der Geruch oder die Polarisation ausblieb.

Wenn ich nun aus dieser Constanz der Resultate schliefse, dafs der Geruch, welcher während des Ausströmens der Elektricität auftritt, von einer und eben derselben eigenthümlichen Materie herrühre, so scheint es mir, als ob dieser Schlufs kein sehr gewagter sey, und man kaum umhin könne, zu einer andern Folgerung zu gelangen.

Schliefslich will ich nur noch einige Worte über die Erklärung sagen, welche de la Rive von der Thatsache giebt, dafs an erhitzten Metallspitzen kein merklicher Phosphorgeruch sich zeigt. Der Genfer Physiker läfst durch die Hitze die gebildeten Metalloxydtheilchen wieder reducirt werden. Bei Anwendung von Gold- oder Platinspitzen könnte man diese Erklärung noch gelten lassen. Da aber der Geruch auch ausbleibt, wenn die Ausströmungsspitzen oxydirbare Metalle oder Kohle sind, so erhellt, dafs für diese Fälle die Hypothese nicht zulässig ist.

Wenn ich etwas umständlich gewesen bin in meinem Bemühen, die Ansichten des berühmten Genfer Physikers durch thatsächliche Gründe zu widerlegen, so wird man mir diefs wohl kaum zum Vorwurf machen können; denn es handelte sich um einen Gegenstand, welcher für die Wissenschaft nicht ohne alle Bedeutung ist.

Hr. de la Rive, ich bin dessen überzeugt, wird gewifs der Erste seyn, welcher anerkennt, dafs seine Hypothese die in dieser Abhandlung besprochenen That-

sachen nicht genügend erklärt, und dafs noch weitere Forschungen stattfinden müssen, bevor wir die vorliegenden Fragen genügend zu beantworten vermögen. Was meine Ansicht über die Natur des elektrischen Geruchs betrifft, so kenne ich bis jetzt noch keine Thatsache, welche mit jener im Widerspruche stände. Ich theile aber ganz die Meinung des Hrn. de la Rive, dafs die Existenz des Ozones erst dann gänzlich aufser Zweifel gestellt ist, wenn man dasselbe einmal isolirt hat; eine Foderung, die ich übrigens selbst schon in meiner Abhandlung über den elektrischen Geruch gestellt habe.

IV. *Versuche und Beobachtungen über Prof. Moser's unsichtbares Licht; von Dr. Erwin Waidele in Wien.*

(Mitgetheilt vom Verfasser aus dem „Allgemeinen Wiener polytechnischen Journal.")

Wenn Moser's Entdeckungen gegenwärtig in der wissenschaftlichen Welt allgemeines Aufsehen und Interesse erregen, so mufsten sie gewifs für diejenigen, welche sich schon längere Zeit mit demselben Gegenstande beschäftigten, noch um vieles an Interesse und Wichtigkeit gewinnen. Waren daher die Moser'schen Versuche Vielen höchst überraschend, ja beinahe unglaublich, so verursachten sie in mir diese Wirkungen in einem viel geringeren Grade, da die theoretische Grundlage der Daguerre'schen Processe schon seit längerer Zeit den Gegenstand meiner Untersuchungen bildete, und daher ein grofser Theil jener Erscheinungen, die Moser in der Kette seiner Versuche berührte, mir bereits aus eigener Anschauung, wenn auch unter einer andern Form,

bekannt war, und oft in einem ganz andern Sinne gedeutet wurde.

Es ist keineswegs meine Absicht, in den folgenden Zeilen eine Kritik der Moser'schen Versuche zu liefern, sondern ich will mich hier bloſs darauf beschränken, jene Erscheinungen, welche Moser als Wirkungen eines unsichtbaren Lichts darstellt, durch einige längst bekannte Naturgesetze zu erklären, die es gänzlich überflüssig machen, zur Annahme der Hypothese eines unsichtbaren Lichts, so wie latenter Lichtstrahlen zu schreiten.

Die Theorie der Wirkung des Lichts, wie sie Moser darstellt, beruht auf folgenden Behauptungen.

1) Berührung der Körper, Condensirung der Dämpfe und das Licht bringen in allen Körpern eine gleiche Veränderung hervor, es ist daher jene Veränderung, welche durch die Berührung, oder durch die Condensirung der Dämpfe hervorgebracht wird, ebenfalls nur eine Wirkung des Lichts, wenn auch dasselbe für unser Auge nicht wahrnehmbar ist.

2) Findet bei der Condensirung der Dämpfe eine Lichtwirkung (Lichtausscheidung) statt, so läſst sich auf gleiche Weise auch bei der Verdampfung eine Lichtwirkung (Lichtbindung) nachweisen. Die Dämpfe halten daher Licht gebunden, und es giebt daher ein latentes Licht, wie es eine latente Wärme giebt.

Ich stelle mir nun die Aufgabe, in den folgenden Zeilen nachzuweisen, daſs:

1) jene Veränderung, welche durch die Berührung der Körper auf denselben hervorgebracht wird, wiewohl sie mit der Lichtwirkung in einigen Fällen eine täuschende Aehnlichkeit besitzt, doch viel einfacher durch ganz verschiedene Naturgesetze erklärt werden kann; ferner:

2) daſs durch die Condensirung der Dämpfe im Wesentlichen dieselbe Veränderung auf den Körpern wie durch Berührung hervorgebracht wird — und daher ebenfalls

falls dieselbe von der Wirkung des Lichtes verschieden ist, und endlich:

3) dafs das Latentwerden des Lichts gar nicht nachgewiesen werden kann, wenn jene durch Berührung und durch Condensirung der Dämpfe entstandenen Veränderungen keine Wirkungen des Lichts sind.

Ich glaube bei der Entwicklung meiner Ansicht am besten zu thun, den historischen Weg zu verfolgen, und daher zu versuchen, den Leser in derselben Art mit meiner Ansicht bekannt zu machen, in welcher ich zur vollen Ueberzeugung ihrer Richtigkeit gelangte.

Als ich mich vor ungefähr einem Jahre damit beschäftigte, die verschiedenen Methoden, welche behufs der vollkommensten Präparation der Daguerre'schen Platten von verschiedenen Seiten vorgeschlagen wurden, einer genaueren Untersuchung zu würdigen, machte ich die Bemerkung, dafs diese Platten zu Ende der Präparation bei gleicher Politur und Reinheit oft in sehr verschiedenartigen Zuständen sich befinden, und dafs dieselben den wesentlichsten Einflufs auf die ferneren Daguerre'schen Processe ausüben.

Die Ursache dieser verschiedenen Zustände der Platten liegt jedoch hauptsächlich in der Beschaffenheit der Putzmaterialien. Denn vollkommene Reinheit, Trockenheit, ein gewisser Grad von Schärfe und eine gleichmäfsige Feinheit bilden nicht die einzigen Forderungen, welche man an ein gutes Putzpulver stellen soll. Beobachten wir nur z. B. gewisse Erscheinungen, welche sich uns an dem Tripel darstellen. Derselbe zieht aus der Luft mit grofser Begierde Feuchtigkeit an sich; er mufs daher, wenn er zur Präparation Daguerre'scher Platten mit Vortheil verwendet seyn will, öfters ausgetrocknet werden. Man erreicht diefs am besten durch ein schwaches Ausglühen. Der frisch geglühte Tripel ist dann ein ganz vorzügliches Putzpulver; denn er nimmt der Platte, wenn sie nach vorausgegangenem Schleifen

und Reinigen mit demselben ganz trocken behandelt wird, alle Feuchtigkeit, und giebt ihr zugleich eine schöne Politur.

Läfst man aber den ausgeglühten Tripel nur einige Tage an der Luft liegen, so erhält dann die damit polirte Platte einen ganz andern Zustand, als wenn man frisch ausgeglühten Tripel dazu genommen hätte. Man erklärt sich diefs dadurch, dafs man glaubte, der Tripel sey an der Luft feucht geworden; allein dieselbe Veränderung zeigte sich mir auch bei einem Tripel, welcher in einer vorher ausgetrockneten Luft aufbewahrt wurde, es konnte daher die Feuchtigkeit nicht die alleinige Schuld daran tragen.

Jene verschiedenen Zustände, welche die Platte, bei früherer gleichartiger Behandlung, durch diese verschiedenen Gattungen des Tripels erlangt, sind jedoch nur dann wahrnehmbar, wenn man die Platte anhaucht.

Es zeigt nämlich diejenige Platte, welche mit frisch ausgeglühtem Tripel polirt wurde, beim Anhauchen eine schöne blaue Färbung des condensirten Wasserdampfs, wo dagegen diejenige, welche mit an der Luft gelegenem Tripel längere Zeit polirt wurde, beim Anhauchen eine bräunliche Färbung des Hauches zeigt.

Diese räthselhafte Erscheinung wird aber erklärlich, wenn man sich erinnert, dafs der Tripel mit grofser Begierde Gase absorbirt.

Man hat diese Eigenschaft aber bereits beinahe an allen festen und flüssigen Körpern nachgewiesen, und wenn auch Metalle und Kohle in dem Zustande ihrer feinsten Zertheilung sie im ausgezeichnetsten Grade besitzen, so läfst sich dieselbe noch deutlich genug auch im festeren Cohäsionszustande der Metalle, wie z. B. an polirten Platten, nachweisen.

Ehe ich jedoch diese Eigenschaft der Körper zur Erklärung obiger Phänomene benutze, sey es mir erlaubt, einige Sätze über die Absorption der Gase zusammen-

zustellen, um daraus zur ferneren Verfolgung dieser Erscheinungen eine leichtere Vorstellungsweise entwickeln zu können.

Man hat, wie bekannt, durch Versuche gefunden, dafs jeder Körper für verschiedene Gase eine verschiedene Absorptionskraft besitze. Da durch letztere Kraft die Expansivkraft der Gase vermindert wird, so besitzen die Gase eine um so gröfsere Dichte, je gröfser die Absorptionskraft eines Körpers für ein gewisses Gas ist, und je mehr er von diesem Gas bereits absorbirt hat.

Die absorbirten Gase stehen aber auch mit der den Körpern umgebenden Luftart in beständigem Gleichgewichte, und es absorbirt ein Körper ein gewisses Quantum eines Gases um so schneller, je dichter das ihn umgebende Medium ist, und je mehr von diesem Gase es besitzt.

Die Verdichtung der absorbirten Gase geschieht jedoch an festen Körpern immer nur an ihrer Oberfläche, je gröfser daher die Oberfläche eines Körpers ist, desto mehr Gas kann er absorbiren.

Wenn man diese Sätze zu einem Bilde zusammenfafst, so kann man sich einen festen Körper, welcher eine Gasart absorbirt hat, so vorstellen, als wäre er von einer Schicht des verdichteten Gases umgeben, welche, je mehr sie sich der Oberfläche des Körpers nähert, desto dichter wird, oder mit andern Worten: das absorbirte Gas bildet um die Oberfläche des Körpers eine Atmosphäre, wie die atmosphärische Luft um den Erdball.

Möge man, wenn ich später von der Atmosphäre eines Körpers spreche, diesen Ausdruck nur in dem Sinne der so eben angedeuteten Vorstellungsweise auslegen.

Wir haben früher gesehen, dafs bei der Präparation der Daguerre'schen Platten die Wasserdämpfe sich auf einer reinen Platte mit einer andern Färbung condensiren, als auf einer Platte, welche mit unreinen Materialien polirt wurde, wie z. B. mit einem feuchten oder

mit absorbirtem Gase behafteten Tripelpulver. Es dient uns daher die Färbung der condensirten Wasserdämpfe als Kriterium der Reinheit der Daguerre'schen Platten, und ich mufs nur bemerken, dafs, wenn ich in der Folge von präparirten Platten spreche, ich darunter immer nur mit der möglichsten Sorgfalt präparirte Daguerre'sche Platten verstehe, welche das erwähnte Kriterium der Reinheit an sich tragen.

Dafs jene verschiedenartigen Zustände, in welche die Daguerreotypplatten durch die verschiedene Beschaffenheit des Putzpulvers gebracht werden können, wohl hauptsächlich nur in der Absorption der Gase ihren Grund haben, soll durch die folgenden Versuche gezeigt werden.

a) Eine mit frisch geglühtem Tripel präparirte Platte, welche beim Behauchen eine blaue Färbung des Hauches zeigt, wird einige Stunden hindurch unter einer Glasglocke in einer vorher ausgetrockneten Luft aufbewahrt; es zeigt dann diese Platte beim Behauchen nicht mehr die frühere bläuliche Färbung, sondern dieselbe spielt schon in's Bräunliche, und nach einer noch längeren Zeit zeigt sie endlich eine ganz braune Farbe des condensirten Wasserdampfs.

b) Wenn man eine zweite Platte eben so vollkommen präparirt, wie die erste, und nun dieselbe mit Tripelpulver dicht bestäubt, so wird, wenn das Tripelpulver schon lange an der Luft gelegen hatte, ohne frisch ausgeglüht worden zu seyn, die Platte nach wenigen Minuten unter der Decke des Tripels in demselben Zustand sich befinden, in welchem die frühere Platte durch die mehrstündige Einwirkung der atmosphärischen Luft gebracht wurde; denn sie zeigt beim Anhauchen nicht mehr die blaue, sondern schon die braune Farbe des Hauches.

Es erklärt sich diese Erscheinung sehr leicht, wenn man bedenkt, dafs jedes Tripelstäubchen mit einer Atmosphäre des absorbirten Gases umgeben ist, und dafs

also die Platte sich nicht mehr in der atmosphärischen Luft, sondern in der Atmosphäre des Tripelpulvers, also in einem viel dichteren Medium sich befand, und daher in wenigen Minuten eben so viel und noch mehr Gas absorbirte als in der atmosphärischen Luft in einigen Stunden.

Die verschiedenartigen Färbungen des Hauches auf präparirten Platten zeigen sich um vieles schneller und kräftiger, wenn man statt des Tripels solche Substanzen wählt, welche die Eigenschaft der Absorption der Gase in dem höchsten Grade besitzen, wie z. B. Kohlen und Metalle im Zustande der feinsten Zertheilung.

Ein sehr bequemes Mittel, diese Stoffe von den bereits absorbirten Gasen zu befreien, ist das Ausglühen derselben.

Erster Versuch. Eine kleine Quantität Kohlenpulvers wird in einem bedeckten Platintiegel heftig ausgeglüht, und hierauf auf eine kalte Eisenplatte gesetzt, um das Erkalten zu beschleunigen. Eine zweite Quantität des Kohlenpulvers wurde schon eine Stunde vorher ausgeglüht und gleich darauf ein Strom ausgetrockneter Kohlensäure darüber geleitet. Sobald die erste Portion erkaltet war, wurde eine Hälfte einer präparirten Platte mit dem frisch ausgeglühten Kohlenpulver dicht bestäubt, indem man die andere Hälfte mit einem Blatt Papier bedeckte. Hierauf wurde mit letzterem die schon bestäubte Hälfte bedeckt, und nun auf die andere das mit Kohlensäure gesättigte Kohlenpulver geschüttet. Nach 1 bis 2 Minuten kehrt man mit einer reinen Baumwolle alles Kohlenpulver schnell von der Platte ab, und es zeigt dieselbe beim Anhauchen auf jener Hälfte, wo das Kohlenpulver lag, noch eine bläuliche Färbung, während diejenige, welche mit dem kohlensäurehaltigen Kohlenpulver bedeckt war, eine braune Färbung des condensirten Wasserdampfs besitzt. Da sich beide Zustände auf einer Platte neben einander befinden, so begränzen sich

die verschiedenen Farbennüancen des Hauches und treten dadurch um so deutlicher hervor.

Setzt man diese Platte den Quecksilberdämpfen aus, so condensiren sich dieselben auf eine wahrnehmbare Weise nur auf jener Hälfte, wo das frisch geglühte Kohlenpulver lag.

Wir ersehen daraus, dafs die präparirten Platten an jenen Stellen, wo sie Gase absorbirt haben, die Dämpfe in geringerem Maafse condensiren als dort, wo sie ganz rein sind, und daraus läfst sich auch die verschiedene Färbung des condensirten Wasserdampfs beim Behauchen erklären.

Wir haben aber durch diesen Versuch ein Mittel kennen gelernt, reine Metallplatten in kurzer Zeit auf eine einfache Weise mit einer Atmosphäre von absorbirten Gasen zu versehen. Läfst man nämlich irgend eine Gasart von frisch ausgeglühtem Kohlenpulver absorbiren, und bestäubt man mit demselben hierauf eine reine Metallplatte, so absorbirt dieselbe einen Theil des im Kohlenpulver befindlichen Gases binnen kürzerer oder längerer Zeit, je nachdem das Metall für diese Gasart eine gröfsere oder geringere Absorptionskraft besitzt.

Zweiter Versuch. Versieht man auf die eben angeführte Weise eine Platte mit einer Atmosphäre von Kohlensäure oder Ammoniakgas, und behaucht, nach Entfernung der Kohle, die Platte, so zeigt sie eine auffallend bräunliche Färbung des Hauches. Legt man nun auf diese Platte eine kleine, flache Scheibe von Buchsbaumkohle, die man vorher tüchtig ausglühte (aber auch hierauf erkalten liefs), so wird, wenn man nach einigen Secunden die Scheibe von der Platte abhebt, durch das Anhauchen das Bild der Scheibe hervortreten, und zwar wird, wenn die Scheibe hinlänglich lange Zeit auf der Platte gelegen hatte, daselbst der Hauch eine schöne blaue Färbung zeigen, wie auf einer frisch präparirten Platte.

Dritter Versuch. Versieht man eine Platte mit einer Atmosphäre von Wasserstoffgas und führt ein Stück Platinschwamm unter leichter Berührung in verschiedenen Zügen über die Platte, so zeigt sich beim Behauchen die ganze Bahn, welche der Platinschwamm durchlief, in einer blauen Färbung auf dem braunen Grunde, und den Quecksilberdämpfen ausgesetzt, condensiren sich dieselben ebenfalls nur auf der Bahn des Platinschwamms.

Diese Versuche zeigen wohl sehr deutlich, wie man einer Platte ihre Atmosphäre von absorbirten Gasen durch die Annäherung eines Körpers, welcher mit grofser Begierde die Gase absorbirt, nehmen kann, und wie entsprechend die Condensirung der Dämpfe durch die Absorption der Gase modificirt wird.

Diejenigen Leser, welche mit den Moser'schen Versuchen näher bekannt sind, werden schon beobachtet haben, dafs die eben angeführten Versuche nur Modificationen der Moser'schen darstellen, dafs aber dieselben um so deutlicher und kräftiger hervortreten, je auffallender die dazu gewählten Körper die Eigenschaft, Gase zu absorbiren, zeigen. Wenn man daher alle diese Versuche nicht durch die Gesetze der Absorption, sondern durch die Wirkungen eines unsichtbaren Lichtes erklären wollte, so müfste man doch zugeben, dafs alle jene Mittel, durch welche die Absorption der Gase befördert oder verhindert wird, auf die Wirkung des unsichtbaren Lichtes den wesentlichsten Einflufs ausüben. Moser sagt ausdrücklich, dafs er nie ein gewisses Gesetz beobachten konnte, nach welchem die durch die Wirkung des unsichtbaren Lichtes erzeugte Modification in der Condensirung der Dämpfe stattfand, indem dieselben bald an jenen Stellen, wo die Berührung der Körper stattfand, bald an den entgegengesetzten sich stärker condensirten.

Schon aus meinen früheren Versuchen geht es ganz deutlich hervor, und ich hoffe in den folgenden Zeilen

es noch auf eine auffallendere Weise bestätigen zu können, dafs diese scheinbare Regellosigkeit zu einem ganz bestimmten Gesetze zurückgeführt werden könne, wenn man die Moser'schen Versuche nicht durch die Wirkung eines unsichtbaren Lichts, sondern durch die *Atmosphärenwirkung der Körper* und die *Absorption der Gase* zu erklären sucht. Man wird aus den folgenden Versuchen zugleich einsehen, wie vieler Hülfshypothesen man benöthigt, wenn man die Versuche mit dem unsichtbaren Lichte nur einigermafsen in's Detail verfolgt, während sich die dabei stattfindenden Veränderungen nach meiner Ansicht sogar schon vorausbestimmen lassen. Einer der einfachsten Versuche Moser's mit dem unsichtbaren Licht ist folgender:

Auf eine rein polirte Silberplatte wird ein gravirter Stahlstempel durch einige Minuten aufgelegt, hierauf entfernt und nun die Platte den Wirkungen der Dämpfe ausgesetzt. Diese bringen das Bild des Stempels zum Vorschein, indem sie sich entweder an denjenigen Stellen der Platte, welche der Stempel unmittelbar berührte, *stärker* condensiren als an den andern, oder umgekehrt.

Aus den früheren Bemerkungen über die verschiedenartigen Veränderungen, welche die Platten bei der Präparation zeigen, kann man annehmen, dafs die zu diesem Versuch präparirte Platte entweder ganz rein, oder mit einer Atmosphäre von absorbirten Gasen behaftet seyn kann; ja wenn man auf die Präparation der Platten keine grofse Sorgfalt legt, so ist es nur ein Zufall, wenn man mit nicht ganz vorzüglichen Putzmaterialien eine von absorbirten Gasen reine Platte erhält, wie ich diefs bei meinen frühesten Versuchen in der Daguerreotypie leider nur zu oft erfahren habe. Eben so wird auch der Stempel, welcher sich abbilden soll, entweder frei von absorbirten Gasen seyn, oder nicht.

Ich habe nun früher erwähnt, auf welche Weise man eine Metallplatte von absorbirten Gasen befreien,

als auch, wie man dieselbe mit einer Atmosphäre eines beliebigen Gases versehen kann.

Dasselbe kann man nun nach Belieben auch mit dem Stahlstempel thun, man kann ihn durch Erwärmen oder durch Putzen mit einem Putzpulver und Alkohol mit einer Bürste von dem absorbirten Gase befreien, man kann ihn aber durch längeres Liegenlassen an der Luft, oder in einem Kohlenpulver, welches irgend eine Gasart absorbirt hält, mit einer Atmosphäre absorbirter Gase versehen.

Welche Resultate man nun durch diese Modificationen bei jenem Moser'schen Fundamentalversuche erhält, mögen die folgenden Versuche zeigen.

Vierter Versuch. Auf eine präparirte Platte wurde ein flacher Stahlstempel aufgelegt, welcher längere Zeit in Kohlenpulver, welches mit Kohlensäuregas gesättigt war, aufbewahrt wurde. Nach 10 Minuten wurde der Stemprl abgehoben und die Platte den Quecksilberdämpfen ausgesetzt. Es condensirte sich das Quecksilber nur an jenen Stellen, welche die Platte nicht unmittelbar berührten, also an den, den gravirten Theilen des Stempels gegenüberliegenden Stellen der Platte.

Fünfter Versuch. Eine Platte wurde mit an der Luft gelegenen Tripel so lange polirt, bis sie beim Behauchen eine bräunliche Färbung zu erkennen gab. Der Stahlstempel wurde von allen absorbirten Gasen durch Erhitzen und Reinigen mit Tripel und Alkohol mittelst eines Bürstchens befreit, hierauf mit frisch ausgeglühtem Tripel ausgetrocknet und nun alsogleich auf die Platte aufgelegt. Nach einer halben Stunde wurde er von der Platte entfernt und dieselbe den Quecksilberdämpfen ausgesetzt. Es entstand durch dieselben das Bild des Stahlstempels, jedoch ganz in entgegengesetztem Sinne als bei dem ersten Versuche, indem die Dämpfe sich an den Berührungsstellen nun stärker condensirten als an den gravirten Theilen.

nicht dann der Fall, wenn mau dem »unsichtbaren Licht« diese Wirkung zuschreiben will, denn dann müfste man diesem Versuche zu Liebe annehmen, dafs jeder Körper nur ein gewisses Quantum unsichtbaren Leuchtvermögens besitze.

Ich habe mich bisher blofs darauf beschränkt, die Moser'schen Versuche mit dem unsichtbaren Licht in ihrer einfachsten Form durch die Atmosphärenwirkung der Körper zu erklären; allein es lassen sich auch die complicirteren Versuche mit jodirten Silberplatten etc. eben so leicht erklären, wenn man, wie ich gleich zeigen werde, nur beobachtet, welche Wirkung die Joddämpfe unter verschiedenen Umständen auf die Silberplatten ausüben.

Vor Allem jedoch will ich hier noch eine kleine Parallele zwischen der Wirkung des sichtbaren und unsichtbaren Lichtes ziehen, aus welcher deutlich hervorgeht, dafs jene Veränderungen, welche durch die Berührung einer jodirten Silberplatte mit einem Gegenstande und durch die Wirkung des Lichts in der Camera obscura auf der jodirten Platte hervorgebracht werden, sich wesentlich von einander unterscheiden.

Eine jodirte Silberplatte wird den Wirkungen des unsichtbaren Lichts ausgesetzt, z. B. man legt einen Stempel einer Münze darauf; nach einiger Zeit entsteht darauf das Bild des Stahlstempels, und kann durch die Dämpfe des Wassers, Jods und Quecksilbers hervorgebracht werden.

Eine andere jodirte Silberplatte wird der Wirkung des Lichts in der Camera obscura so lange ausgesetzt, als zur Hervorbringung eines Daguerre'schen Bildes nöthig ist. Dieses Bild kommt aber nur durch die Dämpfe des Quecksilbers zum Vorschein; denn durch die Condensation der Wasserdämpfe erscheint keine Spur eines Bildes, und durch die Joddämpfe wird sogar die Wirkung des Lichts gänzlich vernichtet.

Wenn man aber, der Analogie folgend, dem Lichte eine chemische Wirkung zuschreibt, so dafs durch dasselbe eine wirkliche Zersetzung des Jodsilbers bewirkt wird, so erklärt sich das Verhalten einer jodirten Silberplatte, welche schon eine Einwirkung des Lichts erfahren hat, gegen die Wasser-, Jod- und Quecksilberdämpfe sehr leicht auf folgende Weise:

Die bei dem Jodiren entstandene Verbindung des Silbers mit den Joddämpfen kann unter dem Einflusse des Lichts nicht bestehen, und zerlegt sich in der Art, dafs metallisches Silber als ein äufserst feines Pulver ausgeschieden wird, und das Jod mit dem übrigen Silber eine höhere Verbindung eingeht.

Diefs wäre die Wirkung des Lichts auf eine jodirte Silberplatte innerhalb des Daguerre'schen Stadiums; eine weiter forgesetzte Wirkung des Lichts wird daher eine ganz andere Zersetzung des Jodsilbers bewirken, da dasselbe eine ganz andere Zusammensetzung besitzt als früher.

Jenes durch den ersten Grad der Lichteinwirkung abgeschiedene Pulver ist metallisches Silber; denn dafür spricht sein Verhalten zu den Joddämpfen. Wenn man nämlich eine jodirte Silberplatte, welche die Wirkung des Lichts innerhalb des Daguerre'schen Stadiums erfahren hat, den Joddämpfen neuerdings aussetzt, so entsteht genau dieselbe Verbindung als wenn man eine reine Silberplatte den Joddämpfen aussetzt, d. h. es besitzt die so zum zweiten Male jodirte Platte dieselbe Empfindlichkeit für die Einwirkung des Lichts als sie nach dem ersten Jodiren besafs.

Dieses durch die Wirkung des Lichts auf der jodirten Silberplatte reducirte metallische Silber befindet sich in dem Zustande der feinsten Zertheilung, und besitzt daher ein grofses Absorptionsvermögen für Gase. So wie viele Salze für Wasserdämpfe eine grofse Absorptionskraft besitzen, so zeigt das metallische Silber in dem Zu-

stande der feinsten Vertheilung für den Quecksilberdampf ein gleiches Verhalten.

Man kann jedoch diese Absorptionskraft des fein vertheilten metallischen Silbers dadurch schwächen, ja sogar vernichten, dafs man es andere Gasarten absorbiren läfst, mit welchen gesättigt dasselbe unter gleichen Umständen eine viel geringere Absorptionskraft für Quecksilberdämpfe besitzt, so dafs sich derselbe nicht mehr so zu verdichten vermag, dafs seine Condensation auf der Platte sichtbar würde.

Daraus erklärt sich nun jenes Phänomen, durch welches Moser zeigt, wie das unsichtbare Licht die Wirkung des sichtbaren zu nivelliren vermag. Denn wenn man eine jodirte Silberplatte, welche der Wirkung des Lichts in der Camera obscura in dem Grade ausgesetzt war als zur Hervorbringung eines Daguerre'schen Bildes nothwendig ist, nun der Wirkung des »*unsichtbaren Lichts*« aussetzt, d. h. wenn man auf diese Platte mehrere Gegenstände, welche sich abbilden sollen, auflegt, so wird an den Berührungsstellen sich das reducirte Silber in der Atmosphäre der von den Gegenständen absorbirten Gase befinden, und daher daselbst bald mit einer eigenen Atmosphäre absorbirter Gase versehen seyn, und wenn hierauf die Platte den Quecksilberdämpfen ausgesetzt wird, so zeigt es sich, dafs das durch das Licht reducirte Silber an jenen Stellen, an welchen es eine Atmosphäre absorbirter Gase besitzt, das Absorptionsvermögen für Quecksilberdämpfe zum grofsen Theil verloren hat.

Dasselbe geschieht aber auch, wiewohl viel langsamer, wenn man eine Daguerre'sche Platte nach der Wirkung des Lichts mehrere Stunden an einem finstern Orte aufbewahrt, ohne ihr irgend einen Gegenstand nahe zu bringen; denn es absorbirt das reducirte Silber aus der Luft so viel Gas, dafs dadurch sein Vermögen, Quecksilberdämpfe zu condensiren, sehr geschwächt wird. Da-

her denn schon Daguerre die Beobachtung machte, dafs zwischen der Wirkung des Lichts und der Operation des ...erns höchstens vier Stunden verstreichen dür...n man noch ein deutliches Bild erhalten will. ...nn man eine jodirte Platte, welche in der Ca...scura der Wirkung des Lichts die gehörige Zeit ...zt war, mit Kohlenpulver bedeckt, welches mit ...äure- oder Ammoniakgas gesättigt ist, so wird ...kung des Lichts beinahe augenblicklich vernich...dem das reducirte Silber sich hier sehr schnell mit einer Atmosphäre von absorbirten Gasen versieht, und daher eben so bald das Vermögen, Quecksilberdämpfe zu condensiren, verliert. Man ersieht daraus, dafs die Wirkung des Lichts auf das Jodsilber desto schneller durch aufgelegte Gegenstände (also durch unsichtbares Licht Moser's) ausgeglichen oder eigentlich vernichtet wird (nivellirt, nach Moser), je mehr Gas diese Gegenstände absorbirt haben, und je gröfser die Absorptionskraft des durch das Licht reducirten Silbers für eine gewisse Gasart ist.

Es ist diefs ein neuer Beweis für die Richtigkeit meiner Ansicht, welche zeigt, wie sich alle Wirkungen des unsichtbaren Lichts auf die Gesetze der Absorption zurückführen lassen, wenn man die dabei stattfindenden Processe vorurtheilsfrei beobachtet.

Ich glaube somit ziemlich deutlich nachgewiesen zu haben, dafs jene Veränderungen, welche durch die Berührung der Körper erzeugt werden, mit den durch die Wirkung des Lichts hervorgebrachten Modificationen durchaus nicht identisch seyen, und dafs erstere viel besser sich durch die Gesetze der Absorption erklären lassen als durch die in Folge einer täuschenden Analogie angenommene Hypothese der Existenz eines unsichtbaren Lichts; der gültigste Beweis für meine Ansicht dürfte jedoch in der Uebereinstimmung liegen, in welche die Erscheinungen der Condensation der Dämpfe mit jenen, welche bei

der Berührung der Körper stattfinden, durch jene Gesetze der Absorption gebracht werden, was den zweiten Theil meiner Aufgabe bilden soll.

II. Auf eine sehr scharfsinnige Weise zeigt Moser in seinem ersten Aufsatze, wie durch eine zweckmäfsige Anwendung der Jod- und Quecksilberdämpfe die Wirkung des Lichts nachgeahmt werden könne, wenn man aber diese Versuche aufmerksam verfolgt, und von den dabei stattfindenden Vorgängen sich durch eigene Anschauung eine Ueberzeugung verschafft, so sieht man gewifs sehr bald ein, dafs das Licht und die Dämpfe des Jods und Quecksilbers auf den Daguerre'schen Platten zwar sehr ähnliche Erscheinungen hervorzubringen vermögen, dafs aber dieselben in ihrer Wesenheit sich vielfach unterscheiden, und, wenn es gilt, aus dieser Aehnlichkeit einen Beweis für die Gleichheit der Wirkung der Dämpfe mit der Wirkung des Lichts abzuleiten, diese Erscheinungen gänzlich unzureichend seyen.

Wenn aber auch in dieser Aehnlichkeit durchaus keine beweisende Kraft liegt, so bildete sie doch die Basis zu den ferneren Versuchen Moser's über die Erscheinungen bei der Bildung und Condensation der Dämpfe, und leitete ihn zu dem folgenden Schlusse:

»Wenn die Dämpfe auf dieselbe Art wirken, wie das Licht, so werden auch in jenen Fällen, wo durchaus keine sichtbare Lichtwirkung stattgefunden hat, doch jene Veränderungen, welche bei der Condensation der Dämpfe hervorgebracht wurden, ebenfalls einer, wenn auch unsichtbaren Lichtwirkung zuzuschreiben seyn.

Dieses unsichtbare Licht befindet sich daher in den Dämpfen im gebundenen Zustande als »*latentes Licht*«; es wird erst in dem Momente der Condensation der Dämpfe frei, und erzeugt dann jene Veränderungen, welche auch durch die Wirkung des gewöhnlichen Lichts hervorgebracht werden können.«

Wenn jedoch in den Dämpfen sich latentes Licht be-

findet, welches bei dem Uebergang der Dämpfe aus dem gasförmigen Zustande in die flüssige Aggregationsform sich eben so ausscheidet, wie diefs bei der latenten Wärme der Dämpfe der Fall ist, so müsse auch bei der Bildung der Dämpfe ebenfalls Licht gebunden werden.

Diefs zeigt nun Moser auch durch einige Versuche (Poggendorff's Annalen, Bd. LVI No. 9), und glaubt nun durch dieselben hinlänglich die Existenz des latenten Lichts bewiesen zu haben. Wenn man aber diese Versuche aus demjenigen Gesichtspunkt beobachtet, welcher die Grundlage zu meiner Ansicht über die Wesenheit des unsichtbaren Lichts bildet, so erkennt man augenblicklich, dafs durch diese Versuche die Entstehung des latenten Lichts eben so wenig gezeigt werden kann, als sich das Freiwerden desselben bei der Condensation der Dämpfe auf eine ähnliche Art nachweisen läfst.

Ja, es findet durch diese Versuche meine Ansicht nur eine neue Unterstützung, indem die dabei stattfindenden Erscheinungen nur zeigen, wie allgemein und consequent die Gesetze der Absorption der Gase durch ähnliche Versuche in unendlichen Modificationen sich durchführen lassen.

Der einfachste Versuch, durch welchen sich das Latentwerden des unsichtbaren Lichts, nach Moser, zeigen läfst, ist folgender:

Auf einer polirten Silberplatte wird ein an einem Glasstabe haftender Wassertropfen in verschiedenen Zügen dergestalt herumgeführt, dafs der Wassertropfen sich nicht auf der Platte vertheilt, sondern stets dem Glasstabe nachzieht. Nach Moser's Ansicht hätte nun der in fortwährender Verdampfung befindliche Wassertropfen so viel von dem unsichtbaren Lichte der Metallplatte entzogen, als zur Bildung der Wasserdämpfe von demselben nöthig wäre. Wenn man nun diese Platte den Wirkungen der Dämpfe aussetzt, so zeigt sich durch die verschiedenartige Condensation derselben die ganze

Bahn des Wassertropfens, und dadurch würde auch die dabei stattgefundene Lichtwirkung nachgewiesen seyn.

Ehe man diesen Versuch nach meiner Ansicht auslegen will, möge man vor Allem überlegen, in welchen Zustand man die Platte bringen mufs, damit der verdampfende Wassertropfen auf der reinen Metallplatte nicht so stark adhärire, dafs er sich dann gar nicht über die Platte fortziehen liefse, ohne eine nasse Bahn hinter sich zu lassen.

Man wird ferner finden, dafs eine Platte, welche ganz frei von absorbirten Gasen ist, der Adhäsion des Wassers am günstigsten ist; es wird auf einer solchen Platte der Tropfen um so eher zerfliefsen, je reiner die Platte in dieser Beziehung ist, während eine Platte, welche eine Atmosphäre von absorbirten Gasen besitzt, gegen die auf ihr befindlichen Wassertropfen nur eine sehr geringe Anziehung äufsert, indem dieselben sich wie über eine fette Fläche hinüberziehen lassen, ohne eine Spur zu hinterlassen.

Jedoch auch hier zeigt sich eine merkwürdige Verschiedenheit, welche von der Qualität des absorbirten Gases abhängig ist. Solche Gase nämlich, welche vom Wasser in bedeutenderer Menge absorbirt werden, besitzen mehr Anziehungskraft, und es bildet der Wassertropfen ein flacheres Kugelsegment auf einer mit solchen Gasen gesättigten Metalloberfläche als wenn das Gas nur in geringer Menge vom Wasser absorbirt werden kann.

Wenn man daher eine Silberplatte mit einem ganz gewöhnlichen, früher nicht erst ausgeglühten Putzpulver polirt und reinigt, so erfüllt man die zur Darstellung des Versuches günstigen Bedingungen am vollkommensten, denn dann theilt das Putzpulver der Platte eine Atmosphäre der von ihm absorbirten Gase mit; während, wenn man eine Platte mit einem durch Ausglühen vollkommen von den absorbirten Gasen befreiten Putzpulver präparirt, die Platte dadurch so rein werden würde,

dafs die Adhäsion des Tropfens an der Platte so stark wäre, dafs man das Experiment nur mit Schwierigkeit anstellen könnte.

Wenn nun ein Tropfen reinen Wassers über eine mit einer Atmosphäre absorbirter Gase versehenen Platte in verschiedenen Zügen herumgeführt wird, so findet nun eben so gut ein Austausch der Atmosphären statt, wie bei Berührung mit einem festen Körper. Der Wassertropfen theilt der Platte an den Berührungsstellen eben so gut etwas Wasserdampf mit, so wie die Atmosphäre der Platte von dem Wassertropfen zum grofsen Theile absorbirt wird, und es läfst sich nun leicht einsehen, dafs dadurch eine Veränderung in der Condensirung der Dämpfe, z. B. beim Anhauchen, auf der Platte entsteht, und nun die Bahn des Wassertropfens erst sichtbar wird.

Aus diesem Versuche liefse sich das »Latentwerden des Lichts« nur dann erklären, wenn man dafür schon einen andern Fundamentalbeweis aufführen könnte; um aber aus diesem Versuche zu schliefsen, dafs die dabei stattfindenden Erscheinungen blofs dem Latentwerden des Lichts zugeschrieben werden müssen, dazu ermangelt er jeder beweisenden Kraft, wenn auch nicht die Aehnlichkeit mit den übrigen Erscheinungen der Absorption der Gase dagegen sprechen dürfte. Eben so verhält es sich mit jenen Erscheinungen, welche bei der Condensirung der Dämpfe, nach Moser's Ansicht, das Freiwerden des latenten Lichts begleiten sollen. Dieselben lassen sich eben so gut wie die früheren auf jene Gesetze der Absorption zurückführen, und man kann daher diese Erscheinungen so lange nicht als Wirkungen des unsichtbaren und latenten Lichts ansehen, bis man bei diesen Versuchen auf Phänomene stöfst, welche sich nicht mehr durch die Absorption der Gase, sondern blofs durch eine Lichtwirkung erklären lassen.

Ich habe zu Anfang dieses Aufsatzes erwähnt, dafs man durch die Farbe des Hauches den Zustand der Rein-

heit einer Platte zu erkennen vermag. Jene blaue Färbung, von der ich sagte, dafs sie ein Kriterium der Reinheit einer Platte abgeben könne, läfst sich aber nur durch die sorgfältigste Behandlung der Platte und die gewissenhafteste Reinheit der Putzmaterialien in ihrer vollen Schönheit erlangen.

Auf welche Art und Weise man verfährt, um eine Platte sobald als möglich in jenen Zustand der Reinheit und Vollendung zu bringen, diefs hat uns Martin gelehrt, und es ist seine Putzmethode unstreitig die vollkommenste von allen zu nennen. Den besten Beweis dafür geben die von ihm auf diesem Wege dargestellten Bilder, welche ihre Vorzüge vor allen bisher gesehenen nur eben der Vollkommenheit seiner Putzmethode verdanken.

Sonderbarerweise hat Martin, ohne den wahren Grund zu ahnen, bei der Herrichtung und Reinigung der Putzmaterialien sein vorzüglichstes Augenmerk darauf gerichtet, dieselben nicht nur vollkommen rein, sondern auch frei von absorbirten Gasen darzustellen.

Ich mufs jedoch bemerken, dafs die Daguerre'schen Platten im feuchten Zustande auch bisweilen eine bläuliche Färbung des Hauches zeigen; allein, wenn sie dann noch mit trocknem Putzpulver behandelt werden, so zeigten nur jene Platten die schöne blaue Färbung des Hauches, bei welchen die Putzmaterialien von den absorbirten Gasen vorher befreit wurden.

Wenn man daher ohne grofse Sorgfalt eine Daguerre'sche Platte präparirt, so ist sie zuletzt entweder noch feucht, oder sie besitzt schon eine Atmosphäre absorbirter Gase.

Letzteres ist der gewöhnlichste Fall; denn mit der Entfernung der letzten Feuchtigkeit theilt das Putzpulver ihr immer seine absorbirten Gase mit.

Wie ich schon früher erwähnt, so zeigt die Färbung des Hauches allein den Zustand der Platte an, auf

welche Weise jedoch man sich diese verschiedene Färbung erklären könne, diefs scheint noch einigen Schwierigkeiten zu unterliegen. Für uns ist jedoch das Factum genügend: dafs der Wasserdampf auf einer reinen Platte sich mit einer andern Farbe condensirt als auf einer mit einer Atmosphäre absorbirter Gase bedeckten Platte.

Wenn nun einer reinen Platte durch Berührung mit einem Körper an den Berührungsstellen eine Atmosphäre mitgetheilt wird, oder wenn man einer mit einer Atmosphäre versehenen Platte durch Annäherung oder Berührung eines festen oder flüssigen Körpers die Atmosphäre an den Berührungsstellen weggenommen hat, so werden sich die Wasserdämpfe beim Anhauchen der Platte an den Berührungsstellen mit einer andern Färbung condensiren als an den unberührten Theilen, und es wird dadurch das Bild des Gegenstandes zum Vorschein kommen.

Dieselbe Veränderung in der Atmosphäre der Platte, welche durch die Annäherung eines festen oder flüssigen Körpers hervorgebracht wird, läfst sich eben so gut durch einen gasförmigen Körper hervorbringen.

Folgender Versuch Moser's zeigt diefs am einfachsten. Auf eine, ohne besondere Sorgfalt präparirte Platte wird ein Blatt Papier, welches eine ausgeschnittene Figur, z. B. einen Stern, besitzt, aufgelegt, nun die Platte vorsichtig behaucht, so dafs nur an dem ausgeschnittenen Theile des Papiers der Wasserdampf dieselbe treffen kann.

Läfst man nun den Hauch verdampfen, hebt das Papier von der Platte weg, und behaucht nun die ganze Platte von Neuem, so entsteht dadurch das Bild des Sternes, indem dort, wo der Wasserdampf die Platte zwei Mal traf, der condensirte Wasserdampf eine andere Färbung besitzt als an den übrigen Stellen. Nach Moser wäre durch das erste Behauchen die Wirkung des Lichts nachgeahmt worden, und durch das zweite Behauchen die Wirkung der Quecksilberdämpfe.

Es ist jedoch wirklich merkwürdig, dafs diese Versuche auf einer ganz reinen Platte, welche mit vieler Sorgfalt nach der Martin'schen Methode präparirt wurde, nie so vollkommen gelingen, während sie am schönsten auf einer Platte sich darstellen, welche vorher mit einer Atmosphäre von Kohlensäure- oder Ammoniakgas versehen wurde.

Dadurch allein wird man schon zu der Idee geführt, dafs die Absorptionserscheinungen der Gase bei diesen Versuchen eine Hauptrolle spielen, und dafs daher diese Veränderungen mit den Wirkungen des Lichts nichts weiter gemein haben, als dafs beide auf polirten Platten durch Dämpfe hervorgebracht werden.

Man hat durch vielseitige Versuche erfahren, dafs der Wasserdampf aus den Körpern, welche eine grofse Quantität von Gasen absorbiren, wie z. B. Kohle, den gröfsten Theil der absorbirten Gase verdrängt. Dasselbe geschieht aber auch bei obigem Versuche. Bei dem ersten Behauchen verdrängt der Wasserdampf an den Stellen, wo er die Platte treffen konnte, den gröfsten Theil der absorbirten Gase, um selbst in Dampfform auf der Platte zurückzubleiben. Bei dem zweiten Behauchen trifft nun der Wasserdampf an den noch nicht veränderten Theilen die Atmosphäre absorbirter Gase, und an den andern Theilen die Atmosphäre des Wasserdampfs in Verbindung mit einer geringen Quantität absorbirter Gase. Durch diese verschiedenartigen Zustände der Atmosphäre der Platte wird nun auch eine Modificatien in der Condensirung des Dampfs hervorgebracht, da der Wasserdampf durch die schnelle Abkühlung sich plötzlich condensirt.

Wenn man aber statt des zweiten Anhauchens die Platte Wasserdämpfen von sehr geringer Spannung durch längere Zeit aussetzt, so wird die Wirkung des ersten Anhauchens nach und nach ausgeglichen, und man kann dann durch das stärkste Anhauchen keine Spur eines Bildes hervorbringen.

So wie die Wasserdämpfe, wirken auch die Dämpfe des Quecksilbers. Die Joddämpfe befolgen jedoch ein anderes Gesetz, wie sich diefs schon darum voraussehen läfst, weil das Jod sich unmittelbar mit dem Silber chemisch verbindet. Denn wenn man einen Theil einer präparirten Platte den Joddämpfen einige Zeit aussetzt, und hierauf die ganze Platte, so wird, wenn die ganze Platte gelb gefärbt ist, jener schon früher ausgesetzte Theil bereits roth oder blau geworden seyn.

Wenn man also eine Platte den Joddämpfen von gleichförmiger Spannung aussetzt, so ist die Zeit der Maafsstab für die Menge des gebildeten Jodsilbers. Man kann daraus nachweisen, dafs die Atmosphäre absorbirter Gase der Einwirkung der Joddämpfe ein Hindernifs entgegensetzt.

Wenn man nämlich die eine Hälfte einer vollkommen rein präparirten Platte mit einer Atmosphäre irgend eines Gases versieht, und hierauf die ganze Platte der gleichförmigen Einwirkung der Joddämpfe aussetzt, so wird der reine Theil der Platte sich viel stärker mit Jodsilber überziehen als der mit einer Atmosphäre versehene Theil.

Aber auch die Empfindlichkeit des gebildeten Jodsilbers, bei gleicher Färbung der Platte, wird durch die Atmosphäre absorbirter Gase modificirt. Man kann diefs leicht bei dem folgenden Versuche beobachten.

Wenn man nämlich drei Platten gleich sorgfältig präparirt, die eine mit einer Atmosphäre von Kohlensäure, die zweite mit einer Atmosphäre von Wasserstoffgas versieht, die dritte aber ganz rein läfst, hierauf alle drei bis zu einer gleichmäfsigen goldgelben Farbe jodirt, und nun bei einer gleichförmigen Beleuchtung nach einander in der Camera obscura der Wirkung des Lichts aussetzt, so werden, wenn alle drei Platten ein gleich kräftiges Bild erhalten sollen, ungleiche Zeiten für die Lichteinwirkung nöthig seyn. Wenn z. B. zehn Minuten für die reine Platte zur Erzeugung eines kräftigen

Bildes hinreichen, so wird die mit einer Atmosphäre von Kohlensäure versehene Platte zwanzig Minuten, dagegen die mit Wasserstoffgas versehene Platte blofs fünf Minuten benöthigen, damit ein dem obigen gleich kräftiges Bild entstehe.

Der Einflufs der absorbirten Gase zeigt sich aber auch bei der Operation des Quecksilbers in gleichem Grade. Je reiner nämlich eine Platte präparirt wurde, desto kräftiger kann der Quecksilberdampf einwirken, ohne der Schönheit des Bildes zu schaden, dagegen die mit Gasarten versehenen Platten nie eine solche Kraft des Ausdruckes in dem Quecksilberkasten erhalten können, wie eine reine Platte.

Wenn sich daher auch durch Wasserstoffgas, Terpenthinöl, Naphta oder Aetherdampf die Empfindlichkeit des Jodsilbers erhöhen läfst, so sind diese Mittel, wenn es sich zugleich darum handelt, vorzüglich schöne Bilder zu erhalten, nie mit grofsem Vortheil anzuwenden.

Es stellen sich demnach die absorbirten Gase allen Operationen des Daguerreotyps feindlich in den Weg, und ich glaube, dafs, wenn es mir auch nicht gelungen wäre, die Erscheinungen des Moser'schen unsichtbaren Lichts auf die Absorption der Gase zurückzuführen, doch die Daguerrotypie aus den Resultaten meiner Versuche einen nicht unbedeutenden Nutzen ziehen kann. Denn indem so viele bisher unbekannte Hindernisse der Daguerre'schen Processe dadurch ihre Erklärung finden, so lassen sich diese Hindernisse bei einmal bekannter Ursache viel leichter aus dem Wege räumen. Da ich es mir für ein anderes Mal vorbehalte, diesen Einflufs der absorbirten Gase auf die Daguerre'schen Processe ausführlicher zu entwickeln, so will ich nun zur Reassumirung der durch meine obigen Versuche mit dem »*unsichtbaren Lichte*« gewonnenen Resultate und zur Vergleichung mit den von Moser aufgefundenen Thatsachen übergehen.

Wenn man einen Körper einer polirten Platte nä-

hert, so hängt die dadurch hervorgebrachte Veränderung von den verschiedenartigen Zuständen ab, in welchen sich sowohl der Körper als die Platte in Beziehung auf absorbirte Gase befinden. Nur dann, wenn in dieser Beziehung zwischen beiden eine Verschiedenheit stattfindet, tritt eine Wechselwirkung ein. Es wird nämlich der Platte entweder eine Atmosphäre von absorbirten Gasen mitgetheilt, oder von der der Platte schon anhängenden Atmosphäre ein Theil durch den berührenden Körper entzogen, oder es findet an den Berührungsstellen bloſs ein Austausch der verschiedenen absorbirten Gasarten statt.

Eine gleiche Wirkung bringt nun auch eine der Platte genäherte Flüssigkeit, oder selbst ein gasförmiger Körper, welcher die Platte an einzelnen Stellen trifft, hervor — immer wird dadurch eine Veränderung in der Atmosphäre der Platte hervorgebracht.

Diese Veränderung wird aber erst sichtbar, wenn Dämpfe sich auf der Platte condensiren, indem die Färbung der condensirten Dämpfe sich nach dem Zustande der Atmosphäre der Platte verändert.

Da nun Moser bloſs auf die Aehnlichkeit der Wirkung des Lichts auf eine jodirte Silberplatte und deren Verhalten zu den Qecksilberdämpfen mit jenen Erscheinungen, welche sich bei der Berührung einer Platte mit einem festen, flüssigen oder gasförmigen Körper ergeben, seinen Schluſs gründet: daſs auch diese letzteren Erscheinungen der Wirkung eines, wenn auch unsichtbaren Lichts zuzuschreiben seyen, so kann man mit gröſserem Rechte diese Wirkungen des »unsichtbaren Lichts« den Gesetzen des Gleichgewichts absorbirter Gase zuschreiben, sobald alle Erscheinungen des »unsichtbaren Lichts« in diesen Gesetzen ihre Erklärung finden, und sobald der causale Zusammenhang der Wirkungen des sichtbaren und unsichtbaren Lichts aufgeklärt, und damit in Uebereinstimmung gebracht ist.

Nun hat Moser selbst gefunden, daſs weder im

directen Sonnenlicht, noch im Tageslichte die unsichtbaren Lichtstrahlen vorkommen. Durch die unsichtbaren Lichtstrahlen läfst sich ferner nie eine, den Wirkungen der sichtbaren Lichtstrahlen analoge, chemische Zersetzung bewirken, und wenn auch eine ähnliche Wirkung stattzufinden scheint, so ist sie doch immer aus andern Ursachen viel besser abzuleiten als aus einer chemischen Zersetzung.

Daher denn auch Moser den Wirkungen des Lichts alle chemische Zersetzung ableugnet, um nur das sichtbare Licht mit dem unsichtbaren in Einklang bringen zu können. Die Veränderungen, welche auf einer Silberplatte durch das unsichtbare Licht hervorgebracht werden, sind wohl denen des sichtbaren Lichts ähnlich, keineswegs aber übereinstimmend, wie ich diefs früher gezeigt habe.

Es ist ferner die chemische Zersetzung des Jodsilbers durch das Licht der einzige Fall, in welchem die Wirkung des sichtbaren Lichts eine Aehnlichkeit mit den Wirkungen des unsichtbaren Lichts zeigt, und diefs blofs darum, weil das aus dem Jodsilber abgeschiedene metallische Silber eine so grofse Begierde zeigt Quecksilberdämpfe zu condensiren, während sämmtliche Wirkungen des unsichtbaren Lichts durch die Gesetze der Absorption der Gase bedingt werden.

Endlich lassen sich ebenfalls alle Erscheinungen des latenten Lichts durch diese Gesetze des Gleichgewichts der absorbirten Gase erklären, und wenn auch Moser mit genialer Kraft die Fesseln des Vorurtheils zerbrochen, um das Vorhandenseyn des latenten Lichts denkbar zu machen, so läfst sich die wirkliche Existenz des latenten Lichts so lange nicht beweisen, als sich alle Versuche, welche dieselbe beweisen sollen, durch das Verhalten der absorbirten Gase oder durch andere schon bekannte Naturgesetze hinreichend erklären lassen.

Ich habe oben gezeigt, welchen Einflufs die Erscheinungen der Absorption der Gase auf sämmtliche Opera-

tionen des Daguerre'schen Processes ausüben, und wie sich dadurch der Zusammenhang der Wirkung des Lichts mit dem Verhalten der absorbirten Gase erklären läfst; und so glaube ich denn hinlänglich den Weg angedeutet zu haben, auf welchem die Moser'schen Versuche mit dem »unsichtbaren Lichte« ihre Erklärung in einigen bereits bekannten Naturgesetzen finden dürften.

Wiewohl ich beinahe sämmtliche Versuche Moser's vielfach wiederholte, und nur immer mehr mich dadurch von der Wahrscheinlichkeit meiner Ansicht überzeugte, so glaube ich doch die Versuche Moser's in Verbindung mit meiner Ansicht einer unbefangenen Bearbeitung und Wiederholung empfehlen zu müssen, da mich doch bei der Wiederholung der Moser'schen Versuche immer ein und derselbe Grundgedanke leitete, und ich daher eben so wenig als Moser auf eine vorurtheilsfreie Beobachtung Anspruch machen kann.

Indem ich nun meine Ansicht über die Wesenheit des »unsichtbaren Lichts« der Oeffentlichkeit übergebe, glaube ich am besten zu thun, die Lösung dieser Frage einer unbefangenen Beurtheilung und der alles zur Reife bringenden Zeit zu überlassen [1]).

Wien, den 22. November 1842.

1) Vergleiche die Aufsätze von Fizeau und Daguerre (Annalen, Bd. LVIII S. 592, 593 und 586), von denen die beiden letzten, was zu bemerken ist, späteren Datums sind, als der des Hrn. Dr. Waidele. — Was das S. 276 erwähnte Verfahren von Martin betrifft, so putzt Derselbe mit Weingeist, destillirtem Wasser, präparirten Schaafknochen und einem weichen Rehleder, das zuvor in Schwefeläther gereinigt worden war. *P.*

V. *Ueber die Prüfung plan-paralleler Gläser und Beschreibung des dabei in Anwendung gebrachten Instruments;* *von* August Oertling.

Mechanikus in Berlin.

(Mit einigen Abkürzungen aus einem vom Verf. mitgetheilten besonderen Abzug aus den „*Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleifses in Preufsen*)[1]).

Zu verschiedenen optischen Zwecken, namentlich seit der Erfindung des Hadley'schen Quadranten und Sextanten im Jahre 1731, ist es von grofser Wichtigkeit, plan-parallele Gläser in möglichster Vollkommenheit herzustellen. Wer nur einigermafsen bekannt ist mit der Einrichtung der Spiegel-Instrumente, welche zu terrestrischen und astronomischen Winkelmessungen angewendet werden, wird wissen, welchen Einflufs die Spiegel und dunklen Blendgläser ausüben, wenn ihre Flächen nicht plan und parallel sind. Die Schwierigkeit, planparallele Gläser in genügender Vollkommenheit herzustellen, ist allgemein bekannt, und über deren Anfertigung wenig Befriedigendes mitgetheilt. Nur wenige Künstler haben es mit deren Anfertigung so weit gebracht, dafs ihre Gläser als vollendet, oder als nahe vollendet betrachtet werden können.

Für die Schiffahrt sind die Spiegel-Instrumente von der äufsersten Wichtigkeit, und nur vermittelst dieser, verbunden mit der genauen Zeitbestimmung durch astronomische Uhren, ist der Seefahrer im Stande seinen Ort auf dem Meere mit Sicherheit anzugeben. In England war wohl zuerst das Bedürfnifs nach guten Spiegel-Instrumenten vorhanden, und die Engländer waren auch

1) Der Verein belohnte diese Leistung mit Ertheilung seiner grofsen goldenen Medaille. *P.*

die Ersten, welche diesen Zweig der Optik, plan-parallele Gläser in möglichster Vollkommenheit herzustellen, ausbildeten. Ein Bericht an die Société d'Encouragement vom Jahre 1832 zeigt, welchen Werth die Franzosen darauf legten, dafs sie des Bedürfnisses, ihren Bedarf an plan-parallelen Gläsern ferner aus England kommen zu lassen, überhoben wären durch die zu jener Zeit in Paris angefertigten und der Société vorgelegten Gläser.

So lange in unserem Vaterlande das Bedürfnifs nach den in Rede stehenden Gläsern noch in keinem Verhältnisse zu den Schwierigkeiten stand, welche in deren Anfertigung liegt, haben nur wenige Künstler diese unternommen, noch wenigere aber sie mit Glück durchgeführt. Durch Uebernahme der Anfertigung einer namhaften Anzahl von Spiegel-Instrumenten wurde ich veranlafst, in diesen Zweig der Optik näher einzugehen, und ich will hier die Mittel angeben, deren ich mich bedient habe, die Vollkommenheit plan-paralleler Gläser zu *prüfen*.

Das Spiegel-Instrument selbst giebt zwar die Mittel an die Hand, den Grad der Genauigkeit plan-paralleler Gläser zu prüfen. Indessen sind diese Prüfungen zeitraubend und nicht ohne Schwierigkeiten, indem sie sich auf Beobachtungen gründen, welche man mit dem Instrumente anstellt, wozu man der Sonne bedarf, und wobei es ferner nothwendig ist, den dunklen Gläsern und den Spiegeln in ihren Einfassungen verschiedene Lagen geben zu können. Vollkommener und ungleich kürzer ist die Untersuchungsmethode, welche ich angewendet habe, und welche sich anwenden läfst, bevor das zu prüfende Glas mit dem Instrumente verbunden ist. Von dem gröfsten Nutzen ist sie bei der Anfertigung plan-paralleler Gläser während der Operation des Polirens derselben. Man kann die Vollkommenheit der Gläser beurtheilen, wenn sie noch auf der Schleifschale

befestigt sind, und für den Fall, daſs sich die Gläser als noch nicht vollkommen genügend zeigen, kann man durch Anwendung meiner Methode wissen, wie man mit dem betreffenden Glase weiter zu verfahren habe, um die hinreichende Genauigkeit desselben zu erreichen. *Es giebt keine so vollkommene Methode des Schleifens und Polirens der Parallel-Gläser, daſs man das Mittel der Prüfung während der Bearbeitung derselben entbehren könnte.* Ich glaube mit Sicherheit behaupten zu können, daſs die geschärften Mittel der Prüfung der Gläser während deren Bearbeitung nur allein fähig sind, den Weg vorzuschreiben, welchen man einzuschlagen hat, um denselben die verlangte Vollkommenheit zu geben.

Bevor ich meine Untersuchungsmethode mittheile, will ich noch der Mittel erwähnen, welche mir vor deren Anwendung bekannt waren.

Dunkel gefärbte Gläser können am Sextanten dadurch geprüft werden, daſs man denselben in ihren Einfassungen verschiedene Lagen nach der Richtung ihrer Ebenen giebt. Sind die Flächen des Glases zwar eben, aber nicht parallel zu einander, so wird der durchgehende Lichtstrahl eine Brechung erleiden. Bestimmt man mit Anwendung eines solchen zu untersuchenden dunklen Glases vermittelst der Sonne den Collimationsfehler, so wird dieser vermittelst des Mondes, ohne Anwendung eines gefärbten Glases, anders gefunden werden als ihn die Beobachtungen an der Sonne gaben. Durch Drehung des dunklen Glases wird der Collimationsfehler verändert werden, sobald dasselbe nicht vollkommen parallel ist, und die gröſsten Abweichungen vom wahren Collimationsfehler die Lage des dunklen Glases bezeichnen, in der sein Fehler vom gröſsten Einflusse ist. Bemerkt man sich die Lage des Glases in seiner Einfassung für die gefundenen Maxima, so wird der Fehler des Glases von dem geringsten Einflusse seyn, wenn dasselbe alsdann um 90° in seiner Einfassung verdreht wird. Wäre

das dunkle Glas nicht eben, so würde dadurch das Sonnenbild eine Veränderung im Durchmesser und in der Deutlichkeit erleiden. In beiden Fällen sind die Fehler schwer zu beobachten, wenn sie von *geringer* Bedeutung sind. Sind hingegen die Fehler so bedeutend, dafs man sie durch diese Mittel leicht entdeckt, so sind die Gläser der Unbrauchbarkeit fast gleich zu achten.

Unbelegte Spiegelgläser prüfte man auf den Parallelismus dadurch, dafs sie, vor dem Objectivglase eines mit einem Fadenkreuze versehenen feststehenden Fernrohres gehalten, die Richtung des Bildes vom anvisirten Object nicht abzulenken vermochten, und in Beziehung auf die Ebene der Flächen, wenn das anvisirte Object unveränderliche Deutlichkeit behielt, gleichviel ob das Parallelglas vor dem Objectivglase gehalten ward oder nicht.

Belegte Spiegel kann man prüfen, wenn sie das Sonnenbild bei einem Winkel von 70° bis 80° gegen das Einfallsloth der Spiegelebene mit derselben Deutlichkeit in einem Fernrohre erscheinen lassen, als das mit demselben Fernrohre direct gesehene Bild der Sonne erscheint.

Durch Fühlhebel und Fühlniveau plan-parallele Gläser prüfen zu wollen, halte ich für erfolglos. Dieses Mittel kann den so eben angeführten nicht einmal zur Seite gestellt werden.

Das Wesentliche meiner Untersuchungsmethode sowohl für dunkelgefärbte, für ganz undurchsichtige, für durchsichtige Gläser, so wie für belegte Spiegel, besteht in Folgendem:

1) in der Anwendung eines künstlichen Objectes anstatt der Sonne; 2) in der Anwendung *zweier* Fernröhre mit Fadenkreuzen; 3) in einer Vorrichtung, das zu untersuchende Glas zu halten und in seiner Ebene zu drehen; und 4) in einer Vorrichtung, den Winkel zweier Ebenen zu messen, wenn diese nicht vollkommen parallel zu einander sind.

Wenn die beiden ebenen Flächen eines Glases nur einen Winkel von zwei und einer halben Secunde einschliefsen, so ist dieser mit dem von mir angegebenen Instrumente mit Sicherheit mefsbar, sobald das Instrument eine Genauigkeit in der Theilung und Ablesung von 10 Secunden zuläfst.

Beschreibung des Instruments.

Fig. 1 Taf. III zeigt die Aufstellung desselben nebst dem in Anwendung gebrachten Objecte *O* in verkleinertem Maafsstabe.

Die Bestimmung dieses Instruments ist:

1) Die Richtung anzugeben, nach der zwei vollkommen ebene Flächen gegen einander neigen, wenn sie nicht vollkommen parallel zu einander sind.

2) Die Neigung dieser Flächen durch das Maafs des Kreisbogens auszudrücken, wenn der Winkel, den sie einschliefsen, auch nur Theile einer Bogen-Minute beträgt.

3) Eine Fläche zu prüfen, ob sie vollkommen eben ist. Letzteres kann auch mit weniger Hülfsmitteln als mit denen des ganzen Instruments geschehen.

Das Instrument in seiner gegenwärtigen Ausführung beschränkt sich darauf, dafs der gröfste zu messende Winkel nicht viel über 15 Grade, der kleinste nicht unter 2,5 Secunden betrage. Uebrigens wird sich aus dem Folgenden ergeben, dafs es möglich sey, nach den hier in Anwendung gebrachten Grundsätzen ein Instrument in solcher Vollkommenheit auszuführen, dafs man damit die Neigung zweier ebenen Flächen bestimmen könne, wenn diese sich auch nur auf die einzelne Bogen-Secunde beschränkte. Es ist dieses Instrument den Goniometern von Cauchoix und Wollaston nicht unähnlich, jedoch in seiner Praxis wesentlich davon verschieden.

A

A ist ein messingener Dreifuſs mit drei Stellschrauben B. Dieser Dreifuſs trägt das aufrechte Stück D, an dessen oberem Ende das Centrum C des Verticalkreises E sich befindet. Der Kreis E ist vermittelst dieses Centrums in seiner Ebene drehbar. Die Rückseite des Kreises E enthält auf einem eingesprengten Silberstreifen die Eintheilung, welche bei dem hier beschriebenen Instrumente in $\frac{1}{6}$ Grade oder von 10 zu 10 Minuten aufgetragen ist. Der Nonius N giebt hiervon den $\frac{1}{60}$ Theil oder 10 Secunden an.

Mit dem Kreise ist ein Fernrohr F so verbunden, daſs seine Axe der Ebene des Kreises E parallel ist, und seine verlängerte Axe die verlängerte Axe des Centrums des Kreises E schneidet. Ein zweites Fernrohr F' ist mit dem aufrechten Stücke D vermittelst des Stückes G und eines zweiten drehbaren Stückes H so verbunden, daſs seine Axe mit der von F in einer Ebene liegt, und die verlängerte Axe von F' ebenfalls die verlängerte Axe des Centrums des Kreises E schneidet.

Beide Fernröhre sind astronomisch, haben eine 10malige Vergröſserung und sind im Ocular mit einem feinen Fadenkreuz aus Spinngewebe versehen. Der Ocularauszug ist mit einem Getriebe J versehen. Die Zusammensetzung des Fernrohrs wird als bekannt vorausgesetzt; nur ist noch zu bemerken, daſs der Ocularauszug mit einer Eintheilung bei e versehen ist, um daran die Verlängerung oder Verkürzung des Fernrohrs zu bestimmen, welches bei der Beurtheilung der ebenen Flächen von Wichtigkeit ist.

Der Dreifuſs A trägt ferner einen kleineren Dreifuſs A' mit drei Stellschrauben a; dieser Dreifuſs wird gehalten durch drei Schrauben a', welche mit Spiralfedern unterlegt sind. Der Dreifuſs A' zeigt sich im Grundriſs als eine runde Scheibe, er hat in seiner Mitte eine aufrechte Hülse mit einer konischen Durchbohrung, Taf. III

Fig. 2. Hierin pafst ein Stahlzapfen K sehr genau, doch so, dafs er darin drehbar ist. Der Stahlzapfen K trägt ein kleines dreiarmiges Stück L, welches drei Schrauben s mit sehr feinen Gewinden enthält. Diese drei Schrauben s endigen sich in dünne konische Stäbchen mit einer fein abgerundeten kugligen Kuppe. Die drei Stäbchen dienen dazu, das zu untersuchende Glas zu tragen, und die drei Endpunkte der Stäbchen, auf denen das Glas ruht, können vermittelst der sehr feinen Schraubengewinde s so berichtigt werden, dafs eine durch diese drei Punkte gelegte Ebene rechtwinlich zu der Axe des konischen Zapfens K ist, die als Drehaxe für diese Ebene dient. s' sind die Stäbchen, welche so gestellt werden können, dafs sie das aufgelegte Glas vor einer Verschiebung schützen; sie dürfen aber nie das Glas während der Untersuchung berühren. M stellt das zu untersuchende Glas vor.

Die Axe K ist drehbar vermittelst des Knopfes P, der an einen besondern konischen Zapfen K' befestigt ist. Die herzförmige Scheibe h, welche an dem Zapfen K festgeschraubt ist, dient zur Verbindung mit dem Zapfen K', was vermittelst des kleinen Stifts t an der Scheibe t', die mit dem Zapfen K' ein Ganzes bildet, bewirkt wird, Taf. III Fig. 2 und 3. — Durch diese Art der Verbindung des Knopfes P mit der auf das Sicherste drehbaren Axe K kann jeglicher Zwang vermieden werden, den etwa die Hand ausübt, wenn sie den Knopf P dreht. Man ist durch diese Vorrichtung im Stande, das aufgelegte Glas M in der Richtung seiner, die Unterstützungspunkte berührenden, Ebene ohne irgend eine Schwankung mit der gröfsten Sicherheit zu drehen.

Q ist ein schwarzes, vollkommen ebenes Glas, welches zwischen sechs Punkten so gehalten ist, dafs seine obere Fläche auch eine vollkommene Ebene bleibt. Es liegt in einer ausgedrehten Vertiefung des länglichen Messingstücks Q', welches mit dem Charnierstück R und

der Hülse R' so verbunden ist, dafs man dem Glase Q die gehörige Lage und Correction geben kann, wozu auch die Zug- und Druckschrauben q und q' dienen.

S (Fig. 1) ist eine geschwärzte Scheibe aus dünnem Messingblech, welche so befestigt ist, dafs sie sowohl vor das Fernrohr F als vor das Fernrohr F' so gestellt werden kann, dafs die directe Durchsicht jenseits des zu untersuchenden Glases dadurch verhindert wird, damit nicht andere Lichtstrahlen als die vom zu untersuchenden Glase in die Fernröhre gelangen können.

Das Object O besteht aus zwei punktirten Linien, die sich rechtwinklich durchschneiden. Sie sind mit schwarzer Farbe auf eine mattgeschliffene Glastafel gezogen. Die Glastafel bildet ein Viereck von ungefähr 5 Zoll Seite, mit einer Einfassung aus Holz, und ist in einer Entfernung von ungefähr 8 Fufs vom Instrumente so aufgestellt, dafs man es in beliebiger Höhe gegen das Fenster leicht befestigen kann. Vermittelst einer Zwingschraube und eines senkrechten feststehenden Stabes kann diefs leicht bewirkt werden.

Anwendung des Instruments.

Gegen das Fenster eines Zimmers, in einer Höhe von 7 bis 8 Fufs, wird das Object befestigt. Hierzu kann aufser dem so eben beschriebenen punktirten Kreuze auch ein an der Fensterscheibe ausgespannter horizontaler und unmittelbar davor ein vertical gespannter schwarzer Seidenfaden dienen. Das Instrument wird alsdann in einer Entfernung von ungefähr 8 Fufs vom Objecte so aufgestellt, dafs das Object mit den an dem Instrumente befindlichen Fernröhren direct gesehen werden kann, Taf. III Fig. 1.

Es wird vorausgesetzt, dafs die Correctionen am Instrumente geschehen seyen, so dafs die Fernröhre F, F' parallel zur Ebene des Kreises E, die senkrechte Drehaxe K ebenfalls parallel zu dieser Ebene, und dafs die

Drehaxe K auch mit den Axen der Fernröhre F, F' in einer Ebene liegt; dafs ferner die Lage des Glases Q rechtwinklich zur Drehaxe K und in der Richtung der Ebene, welche die Axen der beiden Fernröhre F, F' und die Drehaxe K gemeinschaftlich haben, erhöht oder erniedrigt, und vermittelst des Charniers R unter den erforderlichen Winkel gestellt werden könne. Ferner wird vorausgesetzt, dafs die Endpunkte der Stäbchen s, s, s so berichtigt seyen, dafs die darauf gelegte Ebene rechtwinklich zur Drehaxe K ist.

I. Die Richtung anzugeben, nach welcher zwei vollkommen ebene, sehr nahe parallele Flächen gegen einander neigen.

Es seyen Taf. III Fig. 8, 9, 10 die Durchschnitte eines zu untersuchenden, sehr dunkel gefärbten, oder auch vollkommen undurchsichtigen Glases, an welchem die Richtung der Neigung angegeben werden soll.

Man lege das Glas auf die Stäbchen s, s, s, Taf. III Fig. 1 und 2. Man beobachte durch das untere Fernrohr F' das durch zweimalige Reflexion ($OQMF'$) gesehene Object O, und richte den dunklen Spiegel so, dafs die Durchschnittspunkte der Objectlinien und die des Fadenkreuzes im Fernrohre einander decken. Ist diefs erreicht und dreht man nun vermittelst des Knopfes P das zu untersuchende Glas in seiner Ebene, so müssen die Durchschnittspunkte der beiden Kreuze in unveränderter Deckung bleiben. Das Bild im Fernrohr zeigt sich dann so, wie Fig. 4 Taf. III.

Das vollkommene Stillstehen des Bildes, wenn auch das Glas in seiner Ebene gedreht wird, kann vermittelst der Correctionsschrauben s, s, s erreicht werden, und dient als Kennzeichen der vollendeten Correction.

Man läfst das Glas unverändert liegen, beobachtet nun durch das obere Fernrohr F das reflectirte Bild des Objectes, und richtet das Fernrohr so, dafs das Bild des punktirten Kreuzes und das Kreuz im Fern-

rohr sich beinahe decken. Wäre das Glas ein vollkommen paralleles, so würde das Bild im oberen Fernrohre F seine Lage nicht ändern, wenn das Glas auch in seiner Ebene vermittelst des Knopfes P gedreht würde. Ist das Glas ein nicht vollkommen paralleles, so wird das reflectirte Bild seine Stellung im Fernrohre verändern, sobald das Glas in seiner Ebene gedreht wird. Die unveränderte Lage der unteren Fläche wird dabei immer durch das untere Fernrohr F' controlirt [1]).

Wird also das Bild bei der Drehung des Glases abgelenkt, und kommt es nur darauf an zu wissen, nach welcher Seite hin das Glas am stärksten oder am schwächsten ist, so darf man nur das Maximum der Ablenkung über oder unter dem Fadenkreuze des Fernrohrs F durch Drehung des Glases hervorbringen; die Abweichung liegt dann in der verlängerten Richtung der Axe des Fernrohrs, und die Beurtheilung, ob die stärkere oder schwächere Seite dem Objecte zugekehrt sey, läſst sich nach bekannten optischen Grundsätzen leicht angeben. Diese Bestimmung der Richtung der Abweichung ist von groſsem practischem Nutzen.

II. Den Winkel zu messen, welchen zwei vollkommen ebene, nahe parallele Flächen einschlieſsen.

a) Wenn das Glas undurchsichtig ist:

Man lege das zu untersuchende Glas auf die Stäbchen s, s, s, überzeuge sich durch das untere Fernrohr F' und durch Drehung des Glases von seiner richtigen Lage, wie oben angegeben worden, beobachte das Bild im oberen Fernrohre F, und drehe das Glas so lange, bis die Abweichung des Bildes vom Fadenkreuze ein Gröſstes wird. In dieser Lage läſst man das Glas unverändert liegen, und bringt durch Drehung des Kreises E, und somit auch des Fernrohrs F, die Durchschnitts-

1) Die Stäbchen, welche das Glas tragen, stören nicht die Deutlichkeit des reflectirten Bildes der unteren Fläche, sie können nur die Lichtstärke vermindern, wie dieſs aus optischen Gründen bekannt ist.

punkte beider Kreuze zur Deckung. (Das Bild im Fernrohre ist dann wieder wie in Fig. 4 Taf. III.) Nachdem diefs erreicht worden, wird der Stand des Kreises an der Eintheilung abgelesen.

Man läfst nun das Fernrohr F unverändert in seiner Lage und dreht das Glas in seiner Ebene um 180°, bis die Abweichung des Bildes wieder ein Gröfstes wird. Nun ist das Bild so, wie es Fig. 6 Taf. III zeigt; es mufs die verticale Linie des Objectes das Fadenkreuz im Fernrohre schneiden. In dieser Lage bleibt das Glas wieder unverändert in seiner Lage, und die Bilder im Fernrohre F werden zum zweiten Male durch Verstellung vermittelst des Kreises E zur Deckung gebracht. Der Stand des Kreises wird abermals an der Eintheilung abgelesen. *Der vierte Theil der Differenz zwischen der ersten Ablesung und der zweiten ist der Winkel, den beide Flächen einschliefsen.*

B e w e i s.

Es seyen Taf. III Fig. 11 und 12 AB und GH, so wie $A'B'$ und $G'H'$ die Durchschnittslinien der beiden Ebenen, deren Winkel gemessen werden soll, O das Object, OE der einfallende und EF der reflectirte Strahl. Es sey CD parallel AB und die Bezeichnung von Fig. 11 mit der von Fig. 12 analog, x der Winkel, den beide Ebenen einschliefsen.

Es ist $\angle OED = \angle O'E'D' =$ Constans.

und man hat:

$OEH = \text{Const.} + x$ $\qquad$ $O'EG' = \text{Const.} - x$

$OEH = FEG$ $\qquad$ $O'EG = F'EH'$

folglich:

$FEG = \text{Const.} + x$ und $F'EH' = \text{Const.} - x$

ferner ist:

$GEC = x$ und $CEH' = x$

und man erhält:

$FEG + GEC = \text{Const.} + 2x$ u. $F'EH' - CEH' = \text{Const.} - 2x$

oder:

$FEC = \text{Const.} + 2x$ und $F'EC = \text{Const.} - 2x$

Durch Subtraction dieser beiden Gleichungen erhält man:

$$FEC - F'E'C' = 4x$$

und hieraus ist:

$$x = \frac{FEC - F'E'C'}{4}.$$

Fände man z. B.		
	die erste Ablesung	$= 0^\circ\ 12'\ 40''$
	die zweite Ablesung	$= 0\ \ 13\ \ 30$
	die Differenz	$= 0^\circ\ \ 0'\ 50''$

so wäre:

$$x = \frac{0^\circ\ 0'\ 50''}{4} = 0^\circ\ 0'\ 12'',5.$$

Das von mir in Anwendung gebrachte Instrument giebt vermittelst des Nonius die Winkel bis auf 10 Secunden an. Fände sich bei einer Messung die Winkeldifferenz nur 10 Secunden, so würden die beiden Ebenen des Glases einen Winkel von $\frac{10''}{4} = 2{,}5$ Secunden einschliefsen.

Taf. III Fig. 4, 5, 6, 7 stellen Bilder im Felde des Fernrohrs dar, wenn ein auf beiden Seiten vollkommen ebenes, nicht ganz paralleles, *undurchsichtiges* Glas, von welchem Fig. 8, 9, 10 Durchschnitte bezeichnen, beobachtet wird. Ist Fig. 8 Taf. III ein Durchschnitt nach der Richtung der gröfsten Abweichung, ac der einfallende und bc der reflectirte Strahl, cd das Einfallsloth und Fig. 4 das in dieser Richtung gesehene Bild, so verändert sich die Gestalt des Bildes, wenn das Glas um 90° gedreht wird (wie der Durchschnitt Fig. 9 bezeichnet, und wo ac', cd', cb' dasselbe bedeuten wie ab, cd, cb Fig. 8), wie Fig. 5 es zeigt; bei fortgesetzter Drehung des Glases um 90° ist die Lage desselben wie Fig. 10, die entgegengesetzte von Fig. 8, und Fig. 6 das zugehörige Bild. Dreht man abermals das Glas in demselben Sinne um 90°, so entsteht Fig. 7, und nach der folgenden Drehung um 90° wieder das erste Bild Fig. 4.

b) Wenn das Glas dursichtig ist:

Wenn das Glas durchsichtig ist, so wird zwar die Messung des Winkels, den beide Flächen einschliefsen, ganz auf dieselbe Weise vollführt, als wäre das Glas undurchsichtig; es ist nur zu berücksichtigen, da das durchsichtige Glas die horizontalen Linien des Objectes doppelt zeigt, dafs dasjenige Bild in Anwendung gebracht werde, welches von der *oberen* Fläche eines durchsichtigen Glases reflectirt wird.

III. Beurtheilung des Parallelismus durchsichtiger Gläser nach den doppelten Bildern.

Diefs allgemein bekannte Prüfungsmittel für den Parallelismus *durchsichtiger* Gläser und belegter Spiegelgläser kann durch die Anwendung meines Instruments noch erhöht werden, indem die Lage des Fernrohrs, die Lage des Objectes und die des zu prüfenden Glases unverändert gegen einander bleiben, nur dafs das Glas in der Richtung seiner unteren aufliegenden Ebene gedreht wird.

Durchsichtige plan-parallele Gläser, sowohl die ganz vollkommenen als die unvollkommenen, zeigen unter gewissen Einfallswinkeln von nahen Gegenständen ein doppeltes Bild.

Hat man ein vollkommen plan-paralleles Glas unter einer solchen Neigung gegen das Object gerichtet, dafs der einfallende Strahl desselben ungefähr 50° gegen das Einfallsloth des Spiegels beträgt, besteht das Object aus einer verticalen und einer horizontalen Linie, und ist die reflectirende Ebene des Spiegelglases der horizontalen Linie des Objectes parallel, so erscheint die horizontale Linie doppelt, während die verticale einfach erscheint. Diefs zweite Bild der horizontalen Linie kommt von der zweiten Fläche des Glases, wegen seiner Durchsichtigkeit. Die Entfernung der zwei Linien ist abhängig von der Dicke des Glases, von dem Winkel, welchen der einfallende Strahl mit dem Einfallslothe macht,

von dem Brechungsvermögen des Glases und von der Entfernung des Objectes. Bei nicht vollkommen parallelen Gläsern ist die Entfernung der zwei Linien noch zugleich abhängig von der Richtung, in welcher das Glas beobachtet wird, dieser letzte Umstand giebt das bekannte Prüfungsmittel für den Parallelismus. Mit Anwendung meines Instruments und mit Hinzufügung des punktirten Kreuzes als Object wird dieses Prüfungsmittel das vollkommenste dessen man sich bedienen kann.

Das reflectirte doppelte Bild eines plan-parallelen oder nahe plan-parallelen Glases ist von ungleicher Lichtstärke. Bei unbelegten Gläsern ist das von der vorderen Fläche reflectirte Bild lichtstärker als das von der hinteren Fläche reflectirte. Bei belegten Spiegelgläsern findet der Umgekehrte Fall statt. Nennt man das von der vorderen Fläche des Glases das primäre und das von der hinteren Fläche reflectirte das secundäre Bild, so ist bei unbelegten Gläsern das primäre, bei belegten Gläsern das secundäre Bild das lichtstärkere. Ihre ungleiche Lichtintensität kann dazu dienen, die Bilder von einander zu unterscheiden.

Der Abstand der beiden Bilder von einander gilt nicht für sich allein als Norm zur Erkenntnifs der gleichen Dicke eines Glases; es kommt noch hinzu ihre respective Lage gegen einander, und es kann das secundäre Bild auf die eine oder die andere Seite des primären fallen, je nachdem der Grad der Neigung beider Ebenen zu einander ist. Decken können sich die Bilder nie vollkommen, wohl aber können bei nicht vollkommenen Spiegeln in gewissen Lagen entweder die beiden Bilder der verticalen, oder die beiden Bilder der horizontalen Linie zur Deckung kommen.

[Das Original belegt diefs näher durch eine Reihe von Zeichnungen, welche die respective Lage der beiden Bilder eines nicht parallelen Glases gegen das Fadenkreuz des Fernrohrs verdeutlichen.]

Bei vollkommen plan-parallelen Spiegeln nimmt mit der Entfernung des Objects der Abstand des primären und secundären Bildes von einander ab, und verschwindet bei einem unendlich weit entfernten Objecte ganz (Bohnenberger, §. 58); dagegen geben nicht vollkommen plan-parallele Spiegel auch von unendlich weit entfernten Objecten doppelte Bilder. Gute Spiegel-Instrumente sollen unter allen Umständen das Sonnenbild so wiedergeben, als sähe man die Sonne direct mit dem Fernrohre, d. i. als einen scharf begränzten Kreis, wie Taf. III Fig. 14; dagegen zeigen nicht vollkommen parallele Spiegel bei grofsen Einfallswinkeln das Sonnenbild an entgegengesetzten Seiten mit mehreren vortretenden Rändern wie Fig. 15, oder bei weniger fehlerhaften, wie Fig. 13, wo die vortretenden Ränder so nahe liegen, dafs sie als Einer erscheinen. Wenn die beiden vollkommen ebenen Flächen eines Spiegels einen Winkel von mehr als 4 Secunden mit einander bilden, so ist das Sonnenbild bei einem Einfallswinkel von etwa 80° schon nicht mehr vollkommen scharf begränzt.

In Fig. 16 ist ein Sonnenbild mit einem unbestimmten Rande gezeichnet; diese Erscheinung rührt von einer unvollkommenen Fläche des Spiegels her.

IV. Eine Fläche zu beurtheilen, ob sie vollkommen eben sey.

Eine Fläche ist nur dann vollkommen eben, wenn die unter einem Winkel von etwa 80° gegen das Einfallsloth einfallenden Strahlen eines Objects unter allen Richtungen von dieser Fläche so reflectirt werden, dafs ein vollkommen achromatisches, von aller Aberration freies Fernrohr von mindestens 10maliger Vergröfserung, von diesen reflectirten Strahlen ein vollkommenes Bild des Objects wieder zu Stande zu bringen vermag. Bei dieser Methode der Prüfung ist die Gestalt des Objects nicht gleichgültig, sobald es sich darum handelt, die kleinsten Abweichungen von der vollkommenen Ebene nachzuweisen.

Die Sonne und der Mond sind wohlgeeignete Objecte zu dieser Prüfung, nur dafs sie nicht zu jeder Zeit zur Disposition stehen. Eben so geeignet und für viele Fälle von noch gröfserem Nutzen ist das von mir angewendete Object, zwei schwarze punktirte Linien auf weifsem Grunde, die sich rechtwinklich durchschneiden; das punktirte Kreuz.

Die folgenden Versuche veranlafsten mich zu dessen Anwendung.

Ich beobachtete einen horizontal gespannten schwarzen Seidenfaden, der als Object am Fenster vor dem oben beschriebenen Instrumente befestigt war, indem mir sein Bild von der Oberfläche eines dunkelgrünen polirten Glases reflectirt wurde. Ich hatte mehrere solcher dunkler Gläser in verschiedenen Farben, die mir jedoch nicht alle den Faden in gleicher Deutlichkeit zeigten. Einige zeigten den Faden vollkommen deutlich bei jeder Lage des Glases, andere vermochten diefs nur, wenn die Reflexion in gewissen Richtungen des Glases geschah, noch andere vermochten den Faden nur zu zeigen, wenn der Ocularauszug des Fernrohrs mehr oder weniger ausgezogen wurde. Meine Aufmerksamkeit fiel zunächst auf diejenige Erscheinung, wenn ein Glas nach der einen Richtung den Faden deutlich, nach einer anderen Richtung entweder kein Bild, oder nur einen Schimmer von Bild reflectirte. Ich änderte das Object dahin, dafs ich *unmittelbar* vor dem horizontalen Faden noch einen verticalen schwarzen Seidenfaden von gleicher Stärke als der horizontale war, zog, so dafs sie sich berührten. Ich fand sogleich, dafs das letzterwähnte Glas die Eigenschaft hatte, zur Zeit nur einen der beiden Fäden im Bilde des Fernrohrs zu zeigen, nämlich so: in einer gewissen Richtung das Bild mit dem Fernrohr gesehen, sah ich die horizontale Linie des Seidenfadens und gewahrte dann nichts von dem verticalen Faden; drehte ich aber das Glas um ungefähr 90° in einer Ebene, so sah ich den verticalen Faden und konnte den horizontalen nicht

erkennen. Ein anderes Glas liefs mich auch nur eine der reflectirten Linien des Fadenkreuzes durch das Fernrohr deutlich erkennen, jedoch unter ganz andern Umständen, nämlich durch Verlängerung oder Verkürzung des Fernrohrs, und zwar zur Zeit immer nur eine Linie des Fadenkreuzes. Wurde nämlich das Fernrohr verlängert, so erschien nur der horizontale Faden, und wurde das Fernrohr verkürzt, so erschien nur der verticale Faden; dabei war es gleichgültig, ob das reflectirende Glas in seiner Ebene gedreht wurde oder nicht, diefs änderte Nichts am Bilde. Andere Gläser zeigten die Eigenschaft des letztgenannten umgekehrt, bei einer Verlängerung den verticalen und bei einer Verkürzung den horizontalen Faden.

Dafs nur eine Linie des Objects verschwand, brachte mich auf die Vermuthung, es möge eine Zerstreuung der Lichtstrahlen nach der Richtung der Breite des verschwindenden Fadens stattfinden, und die Verwischung nach dieser Richtung bei den ihn rechtwinklich durchkreuzenden ohne Einflufs bleiben, indem hier die Verwischung nach der Länge des Fadens geschehen mufste. Um diese Vermuthung zu bestätigen, zog ich auf einer mattgeschliffenen Glastafel schwarze Linien mit kleinen Unterbrechungen, und entwarf so ein Kreuz, aus punktirten Linien bestehend. Die Anwendung dieses punktirten Kreuzes bestätigte, was ich vermuthet hatte. Wenn die eine Linie verschwand, so wurde die andere nicht etwa eine deutliche punktirte Linie, sondern eine volle schwarze Linie, entweder die horizontale oder die verticale. Fernere Versuche zeigten noch, dafs ein Glas, unter einer gewissen Richtung gesehen, das punktirte Kreuz vollkommen deutlich zurückzugeben vermochte, sowohl die horizontale als die verticale Linie, beide zu gleicher Zeit; wenn jedoch das Glas von ungefähr 90° in seiner Ebene gedreht wurde, so verschwand die horizontale fast ganz und die verticale punktirte Linie wurde eine ununterbrochene schwarze.

Diese Erscheinungen geben ein Mittel an die Hand, zu beurtheilen, ob eine Fläche vollkommen eben sey. Sie geben nicht nur ein Prüfungsmittel für polirte Oberflächen, sondern auch für fein mattgeschliffene Flächen, und zwar nicht nur für Glasflächen, sondern auch für mattgeschliffene Metall- und Harzoberflächen, indem die letzteren ebenfalls die Eigenschaft haben, sehr schräg auffallende Lichtstrahlen deutlich zu reflectiren. Nur unter der einzigen Bedingung, dafs eine Oberfläche ein vollkommenes Planum sey, vermag man das von derselben reflectirte Bild des punktirten Kreuzes nach allen Richtungen in seiner ganzen Schärfe der Zeichnung mit einem vollkommenen Fernrohre wieder deutlich zu erkennen.

Die Abweichungen eines unvollkommenen Planums können nun sehr verschiedenartig seyn. Sie erzeugen, je nachdem sie entweder im Sinne eines sphärisch convexen, eines cylindrisch hohlen oder cylindrisch erhabenen, eines facettenartigen Glases etc. geschliffen sind, die verschiedenartigsten Abweichungen im reflectirten Bilde, und man ist im Stande, aus dem Bilde zu beurtheilen, in welchem Sinne die Abweichung von der Ebene stattfindet. Ich sage »im Sinne eines sphärischen etc.«, damit will ich andeuten, dafs die Abweichungen nur unendlich gering zu seyn brauchen, um im reflectirten Bilde durch ein gutes Fernrohr deutlich erkannt zu werden, und dafs mechanische Messungen solche Abweichungen, wie ich durch den Ausdruck »im Sinne« bezeichnen will, nicht nachzuweisen vermögen.

Ich will hier einige Erkennungszeichen angeben: Man denke sich das Instrument aufgestellt, so wie oben angegeben, mit dem punktirten Kreuz als Object davor, und das zu untersuchende Glas von den Stäbchen *s*, *s*, *s* getragen. Man visire mit dem Fernrohre *F* direct nach dem Objecte, und stelle den Auszug des Fernrohrs so, dafs man das punktirte Kreuz sehr deutlich im Felde des Fernrohrs erblickt, und bemerke den Stand des Auszugs

an der daran angebrachten Theilung. Nun richte man das Fernrohr F so, dafs man das vom Glase reflectirte Bild des Kreuzes in's Feld des Fernrohrs bekommt; erscheint nun das punktirte Kreuz eben so deutlich als das mit dem Fernrohre direct gesehene, so ist das Glas nur dann ein vollkommen ebenes, wenn das Bild auch noch unverändert deutlich bleibt, wenn auch das Glas in seiner Ebene gedreht wird. Ist dagegen das Glas concav, so zeigt das unveränderte Fernrohr das Bild Fig. 18, eine Verkürzung des Fernrohrs das Bild Fig. 17. Gläser, deren Abweichungen beträchtlicher sind als im vorhergehend erwähnten, zeigen das punktirte Kreuz wie Fig. 20 und Fig. 22, und bei veränderter Fernrohrlänge wie Fig. 19 und Fig. 21.

[Das Original erläutert noch mehre ähnliche Fälle durch Zeichnungen.]

Viele dieser Erscheinungen können nun auch mit Gläsern hervorgebracht werden, welche vollkommen eben sind, wenn man ihnen durch geeignete Vorrichtungen eine solche Spannung giebt, dafs die beabsichtigte Form in der Oberfläche des Glases hervorgebracht wird. Hebt man die künstlich hervorgebrachte Spannung wieder auf, so nehmen die Gläser ihre ursprüngliche Form wieder an und geben wieder deutliche Bilder. Einige Erscheinungen erklären sich dadurch, wenn man zwei vollkommen ebene Gläser nebeneinanderlegt, und von beiden Gläsern ein und dasselbe Object in das Fernrohr reflectiren läfst.

Zur Beurtheilung einer Fläche ergeben sich nun folgende Erkennungszeichen:

Wenn die Länge des Fernrohrs so gestellt ist, dafs es das punktirte Kreuz, direct durch dasselbe gesehen, deutlich zeigt, und ist dann das reflectirte Bild von der vor dem Fernrohre liegenden zu prüfenden Fläche von einer solchen Beschaffenheit, dafs die horizontale in der Richtung ihrer Breite verwischt erscheint, die verticale

aber so, dafs die Punkte derselben in einander laufen, oder dafs die verticale punktirte als eine volle Linie sich darstellt, und behält dieses Bild auch dann noch dieselbe Beschaffenheit, wenn die reflectirende Fläche in ihrer Ebene gedreht wird, so ist die Abweichung von der Ebene eine sphärische, entweder concav oder convex.

Um nun zu wissen, ob diese Fläche eine concave oder eine convexe sey, dient Folgendes zur Entscheidung:

1) *Verkürzt* man das bisher in seiner Länge unverändert gebliebene Fernrohr, und wird dann die *horizontale punktirte Linie in eine continuirliche* verwandelt, und *verschwindet zu gleicher Zeit die verticale*, so ist die Fläche *concav*.

2) *Verkürzt* man das Fernrohr, und es *verschwindet die horizontale* und verwandelt sich zu gleicher Zeit die *punktirte verticale in eine continuirliche* Linie, so ist die Fläche *convex*.

3) *Verlängert* man das Fernrohr, und wird die *punktirte verticale Linie eine continuirliche*, und *verschwindet dabei die horizontale*, so ist die Fläche *concav*.

4) *Verlängert* man das Fernrohr, und es *verschwindet die verticale*, die *horizontale punktirte* aber wird eine continuirliche, so ist die Fläche *convex*.

Man hat also bei der *concaven* Fläche das Erkennungszeichen, dafs beim *Verkürzen* des Fernrohrs die *verticale* und beim *Verlängern* desselben die *horizontale* Linie verschwindet.

Für die convexe Fläche findet der umgekehrte Fall statt. Das Maafs der Verkürzung oder Verlängerung des Fernrohrs richtet sich nach den Krümmungen der vorliegenden Flächen.

5) Cylindrisch gekrümmte Flächen geben nach der Richtung der Axe der Cylinderfläche das punktirte Kreuz vollkommen deutlich, und nach der Richtung rechtwinklich zur Axe des Cylinders geben sie

das reflectirte punktirte Kreuz so wie sphärische Flächen. Die Veränderung in der Länge des Fernrohrs entscheidet hier eben so durch das Verschwinden einer der Linien, ob die cylindrische Fläche eine hohle oder eine erhabene sey.

6) Facettenartige Flächen geben eine oder beide Linien doppelt nach Verschiedenheit der Flächen.

Die Gläser nun, welche Bilder, wie die hier vorliegenden, hervorbringen, sind dennoch in ihren Flächen von der vollkommenen Ebene so wenig abweichend, daſs bei einer directen Durchsicht unmittelbar vor dem Objectiv eines 10mal vergröſsernden Fernrohrs eine Veränderung des Objects nicht zu erkennen ist; noch weniger sind Abweichungen, wenn sie nicht beträchtlicher sind als bei den hier in Anwendung gebrachten Gläsern, durch Fühlhebel-Einrichtung nachzuweisen.

VI. *Historisch-optische Notiz.*

Man weiſs, wie vielen Anstand die neueren Physiker an der Hypothese genommen, daſs die Aetherschwingungen rechtwinklich auf dem Lichtstrahl geschehen; erst die Interferenzphänomene haben ihr allgemeinen Eingang verschafft. Hr. Arago macht darauf aufmerksam, daſs schon Robert Hooke, ohne durch irgend eine Thatsache oder eine Idee über die Polarisation dazu genöthigt zu seyn, sich i. J. 1672 die Lichtwellen in dieser Weise constituirt gedacht hat. Er sagt (Birch, *History of the Roy. Soc. of Lond. T. III p.* 12): » *The motion of light in an uniform medium, in which it is generated, is propagated by simple and uniform pulses or waves, which are at right angles with the line of direction* (*Compt. rend. T. XV p.* 936.)

VII. *Ueber einen eigenthümlichen, durch das Elektroskop wahrnehmbaren Zustand des Glases; von W. Heintz.*

Es ist ein ziemlich verbreiteter Irrthum, dafs das Glas unter allen Umständen durch Reiben positive Elektricität annimmt, obgleich den Physikern schon seit langer Zeit mannigfache Ausnahmen von dieser Regel bekannt sind; denn man weifs nicht allein, dafs Glas mit manchen Thierfellen, besonders Katzenfell, gerieben, ferner mit Diamant, und im Allgemeinen allen Edelsteinen, die es an Härte übertreffen, negativ wird, sondern es ist auch erwiesen, dafs matt geschliffenes Glas durch Reiben mit den eben genannten Körpern sowohl, als auch sogar mit Wolle, Holz und Harzen dieselbe Eigenschaft erhält. Diese schon längst bekannten Thatsachen zeigen, von welchem Einflufs die verschiedene Beschaffenheit der Oberfläche des Glases auf die Art der Elektricität ist, welche es durch Reiben annimmt. Denn selbst die Wirkung der Edelsteine möchte auf nichts weiter zu reduciren seyn, als auf eine Veränderung der Oberfläche des weicheren Glases durch jene harten Körper; wenigstens hat ein Versuch mich überzeugt, dafs ein Glasstab, welcher mit befeuchtetem gepulverten Smirgel gerieben, und dann mit gröfster Sorgfalt durch Abspülen mittelst destillirten Wassers gereinigt worden ist, so dafs durchaus nichts mehr von zurückgebliebenem Smirgel darauf bemerkt werden kann, wenn er nach dem freiwilligen Verdunsten des Wassers auf wollenem Zeuge leise gerieben wird, negative Elektricität bekommt, welche durch heftigeres Abreiben desselben endlich der positiven weicht. Hier ist also nicht mehr Smirgel, von dem wir wissen, dafs er das Glas negativ elektrisch macht, der Reiber,

sondern einer von den Körpern, welche gewöhnlich die entgegengesetzte Wirkung haben, und dennoch zeigt der so behandelte Stab negative Elektricität. Es scheint mir daher wahrscheinlich, dafs der Smirgel auf der Oberfläche des damit geriebenen Glases eine Veränderung hervorbringt, welche nicht dem Auge, wohl aber durch die Art der Elektricität, welche es durch Reiben erhält, sichtbar wird.

Eine ähnliche Erklärung möchte für die folgenden Facta, welche ich einem glücklichen Zufall verdanke, vollkommen genügen.

Wenn man einen Glasstab mehrmals durch die Flamme einer Spirituslampe zieht, so dafs er dadurch warm wird, so erhält derselbe bekanntlich nicht nur keine Elektricität, sondern er verliert auch die, welche ihm etwa vorher ertheilt worden ist. Reibt man aber einen auf diese Weise vollkommen unelektrisch gewordenen Stab mit Tuch [1]), so zeigt er deutlich negative Elektricität, die durch längeres Reiben allmälig verschwindet und der positiven wieder Platz macht. Der natürlichste Gedanke bei dieser Thatsache war, die Wärme möchte die Ursache dieser Veränderung der Elektricität des geriebenen Glases seyn. Die Versuche aber, welche ich anstellte, um diese Vermuthung zu bestätigen, gaben gerade das entgegengesetzte Resultat. Es wurden nämlich einige durch Erwärmen mittelst einer Spirituslampe zu dem Versuch vorbereitete Glasstangen fünf bis zehn Minuten ruhig liegen gelassen, in welcher Zeit sie vollkommen erkalten konnten. Alle diese Stäbe zeigten gerieben negative Elektricität, an deren Stelle aber wieder nach anhaltendem Reiben die positive trat. Es scheint übrigens die Zeit auf diese Eigenschaft des so behandelten Glases ohne Einflufs zu seyn, wenn nicht auf irgend eine Weise die Oberfläche desselben abgerieben wird. Wenigstens habe

1) Ich bediente mich zu meinen Versuchen gewöhnlichen schwarzen Tuches.

ich durch eine Spiritusflamme gezogene Glasstäbe nach einem, zwei, drei, vier, ja vierzehn Tagen auf ihren elektrischen Zustand untersucht, und nicht einer war unter ihnen, der durch schwaches Reiben positive Elektricität angenommen hätte.

Dieser Versuch beweist zwar vollkommen, dafs die Wärme *unmittelbare* Ursache des oben erwähnten Phänomens nicht seyn kann; dennoch möchte es noch zweifelhaft bleiben, ob sie nicht dessen ungeachtet die alleinige Ursache eben jenes *Zustandes* des Glases ist, in welchem es auch nach dem Erkalten gerieben negative Elektricität zu erkennen giebt. Doch auch diefs kann durch Versuche widerlegt werden. Wenn man nämlich einen entweder stark und anhaltend abgeriebenen oder durch Abwaschen mit Kalihydrat und destillirtem Wasser vollkommen gereinigten Glasstab in Stanniol einwickelt, oder in ein Glasrohr steckt, und ihn so durch eine Spiritusflamme selbst bis zu höheren Temperaturgraden erhitzt, so erhält er, wenn man nur Sorge trägt, dafs ihn die Flamme der Lampe, oder die aus derselben aufsteigenden heifsen Gasarten nicht unmittelbar berühren, durch Reiben nur positive Elektricität.

Aus diesem Versuche geht deutlich hervor, dafs die Wärme allein nicht dazu hinreicht, um jenen eigenthümlichen Zustand des Glases hervorzubringen; aber er läfst in Zweifel, ob sie vielleicht dennoch neben einem anderen Agens dazu unumgänglich nöthig ist. Diesem letzteren scheinen später zu erwähnende Versuche zu widersprechen. Jetzt sind zuerst die anzuführen, welche zur Feststellung des jene Erscheinung verursachenden Agens angestellt worden sind.

Bei der genaueren Untersuchung der Umstände, welche wesentlich zum Gelingen des Versuchs beitragen, fand es sich, dafs es nicht nöthig ist, den Glasstab in die Spiritusflamme selbst zu halten, sondern dafs es hinreicht, ihn in einiger Entfernung oberhalb derselben zu erwär-

20 *

men. In einem Abstande von etwa drei Zoll über der Spitze der Flamme einer gut heizenden Spirituslampe mit doppeltem Luftzug hin und her bewegt, pflegt er durch Reiben noch negative Elektricität zu geben. Vergröfsert man aber diese Entfernung nur um einen Zoll, so zeigt er meistens positive Elektricität, vorausgesetzt, dafs er in beiden Fällen entweder durch heftiges Reiben oder durch Abwaschen mit Kalihydrat und destillirtem Wasser gehörig gereinigt worden war [1]). Diefs war die Erscheinung, welche sich in der Regel zeigte. Manche Glasstäbe aber erhielten erst dann negative Elektricität, wenn man sie in die Flamme selbst hielt; andere dagegen sogar schon in einer über drei Zoll hinausgehenden Entfernung von der Spitze derselben.

Hiernach läfst sich vermuthen, es möchten die aus der Flamme emporsteigenden heifsen Gasarten die Oberfläche des Glases chemisch modificirt haben, ohne dafs die Veränderung durch das Gesicht wahrgenommen werden könnte. Ehe ich dazu schritt diefs bestimmt auszumitteln, schien es mir vortheilhaft, zuerst zu untersuchen, ob allein die Flamme des Alkohols oder auch die anderer brennbarer Stoffe die Eigenschaft haben, auf Glas so verändernd einzuwirken, dafs es nach dem Reiben negative Elektricität besitzt, wodurch vielleicht zugleich die Anzahl der Gase, deren Wirkung auf Glas untersucht werden mufste, vermindert werden konnte. Ich wendete dazu, aufser der Flamme des Alkohols, die des Aethers, Rüböls, Phosphors, Schwefels, der Kohlen, des Kohlenoxydgases und des Wasserstoffgases an.

Aether verhält sich genau so wie Alkohol. Die Flamme des Rüböls giebt dem Glasstab, sowohl wenn

1) Beiläufig bemerke ich, dafs ich mich bei meinen Versuchen nur solcher Glasstäbe bedient habe, die nicht allein auf die oben angegebene Weise gereinigt waren, sondern auch in einem Glasrohr erhitzt und dann gerieben, nicht negative, sondern positive Elektricität gezeigt hatten.

er durch die Flamme selbst gezogen wird, wobei er freilich mit Kohle beschlägt, als auch wenn er dicht oberhalb derselben so erhitzt wird, dafs dieses Beschlagen nicht stattfindet, die Eigenschaft, durch Reiben negativ elektrisch zu werden. Auch die Phosphorflamme verhält sich eben so, selbst dann, wenn die dem Glasstab anhaftende Phosphorsäure mit destillirtem Wasser vollständig abgespült und das ihn noch benetzende Wasser durch Verdunsten an der Luft entfernt wird. Die Schwefelflamme hat gleichfalls dieselbe Wirkung, wenn ein Glasstab so lange darin erhitzt wird, bis der sich anfangs darauf niederschlagende Schwefel vollständig verbrannt ist. Etwas eigenthümlicher ist die Einwirkung der glühenden Kohlen. Erhitzt man den Glasstab über denselben innerhalb eines kleinen Windofens, so bleibt er gerieben positiv elektrisch; er erhält aber gleichfalls, obgleich schwach, negative Elektricität, wenn er dicht an die Kohlen gelegt wird, wo er von der Flamme des Kohlenoxydgases umspült werden kann. Um Gewifsheit darüber zu erlangen, ob in diesem Fall nicht etwa Nebenumstände, sondern das brennende Kohlenoxydgas selbst diese Veränderung der Wirkung des geriebenen Glases auf das Elektroskop verursachte, wurden einige Glasstäbe in die Flamme dieses Gases gehalten, das durch Erhitzen von Oxalsäure mit concentrirter Schwefelsäure erzeugt und durch anhaltendes Schütteln mit Kalkmilch vollkommen von der Kohlensäure gereinigt worden war. Sie erhielten gerieben sämmtlich negative Elektricität. Da hier nur Kohlensäure gebildet werden konnte, von der man kaum glauben sollte, dafs sie chemisch auch nur die Oberfläche des Glases zu verändern vermöchte, so habe ich einige Versuche angestellt, um die Einwirkung erhitzter Kohlensäure auf Glas zu prüfen, welche ich weiter unten anführen werde.

Endlich hat brennendes, selbst mit möglichster Sorgfalt chemisch rein dargestelltes Wasserstoffgas dieselbe

Wirkung, wie alle die vorigen Körper in so vollkommenem Maafse, dafs, abgesehen von dem Vortheil der Einfachheit der dabei erzeugten Producte, es auch schon deswegen wünschenswerth schien, die Art der Wirksamkeit desselben genauer zu untersuchen.

Chemisch konnte hier nur der durch Verbrennen des Wasserstoffgases erzeugte Wasserdampf einwirken. Es kam daher darauf an zu bestimmen, ob dieser für sich die erwähnte Eigenschaft des Glases bedingte, oder ob noch andere Agentien dabei thätig sind. Deshalb wurden Wasserdämpfe durch ein Glasrohr geleitet, das an einer Stelle mittelst einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzug stark erhitzt, und zur Vermeidung des Springens desselben durch das sich absetzende Wasser, genau horizontal gelegt war. In das offene Ende dieses Rohrs wurden darauf die verschiedenen Glasstäbe nach einander bis in die Gegend der glühenden Stelle geschoben, indem man unmittelbare Berührung derselben mit den Wänden des Rohrs so viel als möglich zu vermeiden suchte, um es vor dem Zerspringen mittelst der auf dem kalten Glasstabe sich condensirenden Dämpfe zu sichern. Auf diese Weise behandelte Glasstäbe erhielten durch Reiben nur positive Elektricität. Wurden aber hiezu solche Stäbe angewendet, die schon vielfach zu obigen Versuchen benutzt worden waren, so fand sich wohl einer oder der andere darunter, der negative Elektricität zeigte. Sie waren daher wohl nicht anhaltend genug abgerieben worden.

Es ist hiedurch hinreichend dargethan, dafs die Ursache jener Veränderung der Oberfläche des Glases nicht chemischer Natur seyn könne; denn wenn die Flamme des chemisch reinen Wasserstoffgases auf Glas, wie erwähnt, einwirkt, so könnten in diesem Falle nur heifse Wasserdämpfe, von denen aber so eben gezeigt ist, dafs sie für sich, ohne Anwendung der Flamme, nicht die erwähnte Wirkung haben, Ursache einer chemischen Ver-

änderung des Glases seyn, weil nur sie durch Verbrennung des reinen Wasserstoffgases gebildet werden.

Ganz eben so verhält sich die Kohlensäure, wenn sie durch ein glühendes Rohr geleitet wird, in welchem der zu prüfende Glasstab liegt. Auch sie bewirkt nicht das Negativwerden desselben, was stattfinden müfste, wenn die Annahme gerechtfertigt werden sollte, dafs die Producte der Verbrennung des Kohlenoxydgases in dem eben angeführten Versuche das Glas chemisch modificirt hätten. Nur zuweilen, wenn er häufig gebraucht und nicht gehörig gereinigt worden war, wurde er negativ, und dann auch nur durch eine höhere Temperatur als die bei seiner Prüfung durch Erhitzen im Glasrohr angewendete, so dafs wohl eher der starken Erwärmung in dem Zustande, in welchem er sich schon befand, als der Einwirkung der Kohlensäure jener Erfolg zugeschrieben werden kann. Hiezu ist man um so mehr berechtigt als solche Glasstangen, welche durch ihre häufige Anwendung zu den erwähnten Versuchen zur Annahme negativer Elektricität stark disponirt sind, auch für sich im Glasrohr heftig erhitzt, dieselbe öfters durch Reiben annehmen.

Einiger anderer Versuche mufs ich noch Erwähnung thun, welche vielleicht mit den bisher angeführten in Zusammenhang gebracht werden können, und die deshalb Interesse erregen möchten, weil sie zu der Ueberzeugung führen, dafs auch ohne alle Wärme Glas disponirt werden kann, negative Elektricität durch Reiben anzunehmen. Wenn man nämlich einen Glasstab in concentrirte Schwefelsäure, Salzsäure oder Salpetersäure taucht, und ihn nach dem Herausnehmen mit destillirtem Wasser so lange abspült, bis das abfliefsende nicht mehr sauer reagirt, dann das noch an demselben haftende Wasser abschwenkt und den Rest an der Luft verdunsten läfst, so erhält er durch Reiben negative Elektricität. Alkalien wirken nicht eben so ein, sie erhalten den Glas-

stab vollständig positiv. Wird er statt in jene starken Säuren in Essigsäure getaucht, und eben so behandelt wie oben, so giebt er gerieben meist positive, zuweilen aber auch negative Elektricität. Es bedarf wohl kaum besonderer Erwähnung, dafs auch in diesen Fällen durch Abreiben die positive Elektricität sich wieder einstellte.

Diese Thatsachen führen zunächst auf den Gedanken, es möchte auch in den oben angeführten Fällen eine Säure, die bei der Verbrennung sich erzeugt, das Negativwerden des Glases bedingen, und in der That wissen wir, dafs beim Verbrennen des Wasserstoffgases in atmosphärischer Luft stets geringe Mengen von Salpetersäure sich bilden. Auch als ich die aus der Alkoholflamme aufsteigenden Gasarten durch Abkühlen condensirte, erhielt ich eine freilich sehr schwach saure Flüssigkeit, in der aber nicht Salpetersäure zu entdekken war. Es läfst sich dessen ungeachtet nicht mit Gewifsheit abläugnen, dafs in den oben angeführten Versuchen ein und dieselbe Ursache, nämlich die Einwirkung einer Säure, das Glas nach schwachem Reiben negativ elektrisch macht, zumal wenn in Anschlag gebracht wird, dafs, wenn in den früher angeführten Versuchen auch nur Spuren von Säure auf das Glas wirken, diese einerseits im status nascens, andererseits im stark erhitzten Zustande sich befinden, wodurch die Wirkung bedeutend vermehrt werden mufs.

Wenn aus diesen Versuchen wohl das Resultat gezogen werden kann, dafs Glas unter gewissen Umständen mit Tuch gerieben negativ wird, so möchte ich doch diese Eigenschaft nicht als überhaupt jedem Glase anhaftend betrachtet wissen, obgleich mir bei meinen Versuchen, die sich auf gewöhnliches grünes, und auf weifses Glas in Stangen, Röhren, geschliffenen und ungeschliffenen Platten erstreckten, nicht eine einzige Ausnahme aufgefallen ist. Indessen fanden sich Glasstäbe, und besonders viele Röhren, von denen einige sehr leicht, andere sehr schwer negative Elektricität annahmen, ob-

gleich sie in derselben Hütte fabricirt, ja selbst in demselben Bunde versendet worden waren. Diese Eigenschaft schien aber in demselben Verhältnifs zu stehen, wie überhaupt ihre elektrische Erregbarkeit.

Mit andern Körpern als Glas, die durch Reiben positiv werden, habe ich zwar einige Versuche angestellt, um zu bestimmen, ob sie unter denselben Umständen wie das Glas negativ werden; indessen bedürfen sie noch sehr der Vervollständigung. Ich hatte nur Gelegenheit Bergkrystall, Kalkspath, Gyps und Schwerspath zu untersuchen, auf welche die Flamme eben so einwirkte wie auf Glas, so dafs es nicht mit dieser Eigenschaft isolirt dasteht.

Andererseits ist es mir nicht gelungen solche Körper, die durch Reiben negativ zu werden pflegen, durch ähnliche Mittel so zu verändern, dafs sie dadurch positive Elektricität annehmen.

In Beziehung auf den Reiber stellte sich heraus, dafs Tuch wohl durch Leder, Siegellack und Seide, aber nicht durch Kienmeier'sches Amalgam, mag es mit fettigen Körpern angerieben seyn oder nicht, ersetzt werden könne. Wird aber ein durch eine Spirituslampe zu dem Versuch vorbereiteter Glasstab auf Stanniol gerieben, so zeigt er stets negative Elektricität. Dasselbe geschieht, wenn statt des Stanniols Stücke von Zink, Eisen, Blei, Wismuth, Kupfer, Silber, Platin, Gold als Reiber angewendet werden.

Auch wenn man einen solchen Glasstab einmal in Quecksilber eintaucht, so zieht man ihn mit negativer Elektricität wieder heraus, nach dem zweiten Eintauchen ist er aber häufig schon positiv, und schlägt man mit einem erhitzten Stabe mehrmals auf Quecksilber, so wird er sogleich positiv.

Hieraus geht hervor, dafs auch den Metallen im Allgemeinen die Eigenschaft zugeschrieben werden müsse, auf die angegebene Weise behandeltem Glase negative Elektricität zu ertheilen.

Es sey mir zum Schlufs ein Rückblick auf die vor-

stehenden Versuche gestattet. Als Thatsache stellen sie etwa Folgendes hin:

Es ist eine Eigenschaft des Glases und anderer durch Reiben positiv elektrisch werdender Körper, wenn sie durch irgend eine Flamme gezogen oder in starke Säuren getaucht worden sind, durch Reiben mit Tuch, Leder, Seide und selbst Metallen negative Elektricität anzunehmen, welche Eigenschaft sich nicht mit der Zeit verliert, wohl aber durch längeres Reiben vernichtet werden kann.

Sie lassen ferner kaum einen Zweifel übrig, dafs weder die Wärme, noch auch im ersteren Falle chemische Einwirkung der Gase, welche durch die Verbrennung sich bilden, Ursache jenes eigenthümlichen Zustandes des Glases ist. Es bleibt daher nur übrig etwas dem Aehnliches zur Erklärung dieser Erscheinung anzunehmen als es Faraday [1]) und de la Rive [2]) bei anderen Gelegenheiten gethan haben; nämlich dafs der Glasstab, wenn er in die Flamme irgend eines brennbaren Körpers gehalten oder nur in concentrirte Säure getaucht wird, auf der Oberfläche eine Veränderung erleidet, die unmittelbar durch die Sinne nicht wahrgenommen werden kann, die sich aber durch das Elektroskop erkennen läfst. Ueberhaupt lassen sich diese Thatsachen vielleicht vollkommen an die schon längst bekannte anreihen, dafs nämlich mattgeschliffenes oder durch anhaltendes und starkes Erhitzen krystallinisches Glas durch Reiben negativ wird, wofür auch der am Anfange dieser Arbeit erwähnte Versuch spricht, wonach mit Smirgel geriebenes Glas ganz dieselbe Erscheinung darbietet, wie das in einer Flamme erhitzte.

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XXXIII S. 149.

2) Ebendaselbst, Bd. XXXVII S. 506.

VIII. *Ueber die Zusammensetzung der Eisensäure; von Heinrich Rose.*

Die zuerst von Frémy dargestellte Eisensäure in ihrer Verbindung mit Kali wird so schnell auch bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt, dafs dadurch die Bestimmung ihrer Zusammensetzung mit grofsen Schwierigkeiten verbunden ist.

Frémy giebt in einer vorläufigen Bekanntmachung die Zusammensetzung der Säure analog mit der der Schwefelsäure und grünen Mangansäure an; sie besteht, nach ihm, aus Fe+3O. Er begnügt sich aber nur, diefs Resultat anzuführen, ohne die Versuche mitzutheilen, durch welche er zu demselben geleitet worden ist [1]).

Nicht nur die Aehnlichkeit der Farbe in den Auflösungen des eisensauren und des übermangansauren Kalis, sondern auch der Umstand, dafs ich oft durch freiwillige Zersetzung einer Auflösung von eisensaurem Kali unter Absonderung von Eisenoxyd eine grüne Flüssigkeit erhalten hatte, machte es mir zweifelhaft, ob die von Frémy angegebene Zusammensetzung der Säure die richtige sey. Es war besonders der letztere Umstand, welcher in mir die Vermuthung erregte, dafs die Eisensäure eine der Uebermangansäure analoge Zusammensetzung haben könnte, und bei ihrer Zersetzung erst eine der Mangansäure ähnliche grüne Auflösung bilde, ehe sie völlig in Eisenoxyd verwandelt würde.

Wird das eisensaure Kali nach den Vorschriften von Frémy dargestellt, so enthält die Auflösung fremde Salze, durch deren Gegenwart die Bestimmung des Sauerstoffgehalts der Säure sehr erschwert wird. Das eisensaure Kali läfst sich besonders leicht darstellen, wenn

1) *Compt. rend. T. XIV p.* 442.

man in einer concentrirten Auflösung von Kalihydrat Eisenoxydhydrat suspendirt erhält, und durch das Gemenge Chlorgas leitet. Man mufs hierbei vermeiden, ein Uebermaafs des Gases anzuwenden, weil hierdurch die gebildete Eisensäure zerstört wird. Die erhaltene Auflösung erhält sich, wenn man sie nicht verdünnt, sehr lange unverändert, wie diefs auch schon Wackenroder [1]) bemerkt.

Am reinsten von fremden Salzen erhält man unstreitig das eisensaure Kali, wenn man dasselbe vermittelst des galvanischen Stroms auf die Weise darstellt, wie diefs Poggendorff gezeigt hat [2]). Durch diese interessante Darstellung kann man sich ohne Mühe eine Auflösung verschaffen, in welcher man den Sauerstoffgehalt der Säure mit einiger Sicherheit bestimmen kann.

Poggendorff giebt an, dafs die durch den galvanischen Strom gebildete Auflösung des eisensauren Kalis schon nach einer halben Stunde zersetzt werde, selbst dann auch, wenn die Eisenplatte mit dem Platin noch zur Kette geschlossen ist. Diefs ist ganz richtig, aber nur der Fall, wenn die Kalilösung so verdünnt ist, wie sie Poggendorff anwandte. Wendet man indessen eine möglichst concentrirte Kalilauge an und läfst den galvanischen Strom nicht zu kurze Zeit wirken, so erhält man eine tief dunkel gefärbte Auflösung von eisensaurem Kali, die zwar schon nach einiger Zeit Eisenoxyd fallen läfst, aber sich bei niedriger Temperatur Monate hindurch tief dunkelroth gefärbt erhält, und zwar weit längere Zeit als die Auflösung, welche vermittelst Kalilösung, Eisenoxydhydrat und Chlorgas bereitet worden ist.

Ich bediente mich zur Darstellung der Auflösung einer Grove'schen Säule von sechs Elementen aus Pla-

1) Archiv der Pharmacie, Bd. XXXIII S. 41.

2) Poggendorff's Annalen, Bd. LIV S. 371.

tinblech und amalgamirtem Zink, ersteres in Salpetersäure, letzteres in verdünnte Schwefelsäure getaucht. Zum positiven Pol wurde eine Platte von englischem Roheisen genommen, zum negativen Pol theils ebenfalls eine Eisenplatte, oder besser eine Platinplatte. Beide Pole wurden in zwei möglichst concentrirte Kaliauflösungen gesenkt, die von einander durch einen Thoncylinder getrennt waren. Gewöhnlich wurde die negative Polplatte in den Thoncylinder gesenkt, die positive Platte aufserhalb desselben in ein Becherglas, um dasselbe vermittelst Eis in einer niedrigen Temperatur erhalten zu können.

Die mit dem positiven Pol verbundene Kalilösung fing sogleich an roth zu werden, als die Säule geschlossen wurde; die Farbe der Lösung wurde endlich so dunkelroth, dafs sie undurchsichtig erschien. Ich liefs die Säule 24 Stunden hindurch wirken, wodurch eine zur Analyse hinreichende Menge von Eisensäure erzeugt wurde, ohne dafs sich in dieser Zeit Eisenoxyd absetzte. Diefs war aber der Fall, wenn die Säule längere Zeit, 48 Stunden, auf die Kalilösung wirkte.

Aufser der Entstehung von Eisensäure am positiven Pol entwickelte sich an demselben, wie auch Poggendorff diefs schon bemerkt hat, Sauerstoffgas, doch fast nur im Anfange der Einwirkung. Bei langer Einwirkung der Säule hatten sich kleine mikroskopische Krystalle von eisensaurem Kali auf die Eisenplatte abgesetzt. An der negativen Platinplatte schlug sich metallisches Eisen nieder, doch in geringer Menge, um so mehr, je poröser der Thoncylinder war.

Die erhaltene Auflösung des eisensauren Kalis ist von einer sehr tief rothen Farbe. Dieselbe ist von einer andern Nüance, als die der Auflösung des übermangansauren Kalis. Sie hat Aehnlichkeit mit der eines sehr dunkelrothen Weines oder Kirschsaftes. Sie enthält einen bedeutenden Ueberschufs von freiem Kali. In diesem erhält sich das eisensaure Kali am längsten unzer-

setzt; durch Verdünnung mit irgend einer andern Salzauflösung erfolgt früher eine Ausscheidung von Eisenoxyd. Mit vielem Wasser verdünnt, verschwindet die rothe Farbe sehr bald; es scheidet sich Eisenoxyd aus, das indessen sehr lange suspendirt bleibt und sich erst nach langer Zeit absetzt. — Verdünnt man eine Auflösung von übermangansaurem Kali mit Wasser, so erhält sich die rothe Farbe derselben sehr lange. Ueberhaupt ist letztere von einer bei weitem gröfseren Beständigkeit als die des eisensauren Kalis.

Am langsamsten erfolgt die Zersetzung des eisensauren Kalis durch Verdünnung mit concentrirten Auflösungen von Chlorkalium, schwefelsaurem Kali — und Natron, einfach und doppelt kohlsaurem Kali — und Natron, salpetersaurem Kali — und Natron, Borax. Bei Verdünnung mit einer concentrirten Auflösung von Chlornatrium erfolgt, obgleich immer nur sehr allmälig, die Ausscheidung von Eisenoxyd früher, als wenn statt derselben concentrirte Chlorkaliumauflösung angewandt wird. Eine mit Chlorkaliumauflösung verdünnte Auflösung von eisensaurem Kali kann sogar, ohne sich sogleich zu entfärben, durch Papier filtrirt werden; sie entfärbt sich aber früher als eine andere nicht filtrirte.

Ich habe zu allen Versuchen mich zur Bereitung des eisensauren Kalis immer derselben Eisenplatte bedient. Liefs ich die durch dieselbe erhaltene Auflösung so lange stehen, bis sich alles Eisenoxyd abgesetzt hatte, so färbte sich die Flüssigkeit grün, ehe sie sich gänzlich entfärbte. Diefs erfolgte schneller, wenn die Auflösung mit etwas Wasser verdünnt wurde. Als ich indessen die Ursache der grünen Farbe näher untersuchte, fand ich, dafs dieselbe von einer sehr geringen Menge mangansauren Kalis herrührte. Durch einen sehr geringen Mangangehalt im Eisen hatte sich dasselbe neben dem eisensauren Kali gebildet; es widersteht, wie man sieht, bei weitem länger der Zersetzung als letzteres, und seine

Gegenwart kann erst nach der vollständigen freiwilligen Zersetzung desselben erkannt werden. Poggendorff hat schon bemerkt, dafs, wenn statt des Eisens Mangansuperoxyd zum positiven Pol angewandt wird, man in der That grünes mangansaures, und nicht rothes übermangansaures Kali erhält.

Die Auflösung des eisensauren Kalis, wenn sie concentrirt ist, kann gekocht werden, ohne ihre Farbe zu verlieren. Es scheidet sich freilich nach dem Kochen das Eisenoxyd weit früher aus ihr ab als wenn die Auflösung in der Kälte aufbewahrt wird. Ist sie indessen mit selbst nur wenigem Wasser verdünnt, so wird sie durch Kochen sogleich, wie schon Frémy, Poggendorff und Andere bemerkt haben, zersetzt, und Eisenoxyd aus derselben abgeschieden.

Auch Auflösungen von Chlorammonium und anderen ammoniakalischen Salzen bringen eine plötzliche Entfärbung und Abscheidung von Eisenoxyd hervor, unstreitig aber wohl nur durch das Freiwerden von Ammoniak, das die Eisensäure sogleich reducirt.

Wird die Auflösung des eisensauren Kalis mit einer Säure jeglicher Art übersättigt, so wird die Eisensäure sogleich zersetzt. Diefs geschieht auch durch solche Säuren, welche die rothe Farbe einer Auflösung vom übermangansauren Kali nicht zerstören, wie Salpeteräure, Schwefelsäure u. s. w.

Wird schweflichte Säure zur Auflösung des eisensauren Kalis geleitet, so reducirt sich die Säure sogleich zu Eisenoxyd, während Schwefelsäure gebildet wird. Ich habe nicht untersucht, ob dabei Unterschwefelsäure entsteht. Das Eisenoxyd wird durch die schweflichte Säure, so lange noch freies Kali vorhanden ist, nicht weiter desoxydirt.

Concentrirte wäfsrige Auflösungen von einigen Salzen organischer Säuren zersetzen die rothe Auflösung des eisensauren Kalis sogleich, während sie in andern sich

lange unzersetzt erhält. Organische Säuren, die sonst in ihren Eigenschaften sehr ähnlich sind, zeigen oft ein verschiedenes Verhalten gegen die Eisensäure. Am schnellsten wird die Auflösung des eisensauren Kalis durch Auflösungen von weinsteinsauren und traubensauren Alkalien zersetzt. Eisenoxyd wird durch die Zersetzung nicht abgeschieden. Auch äpfelsaure Alkalien verhalten sich ähnlich. Dagegen bewirkt citronensaures Alkali keine schnelle Zersetzung, sondern nur eine sehr allmälige, wie die Auflösungen unorganischer alkalischer Salze. Dabei wird Eisenoxyd ausgeschieden; es wird also die Citronensäure durch Oxydation wahrscheinlich in eine flüchtige organische Säure verwandelt, welche die Fällung des Eisenoxyds durch Alkalien nicht verhindert [1]). Oxalsaures, essigsaures, ameisensaures und benzoësaures Kali bewirken, unter Abscheidung von Eisenoxyd, nur eine sehr allmälige Zersetzung des eisensauren Kalis, wie die Auflösung der unorganischen alkalischen Salze. Am längsten erhält sich das eisensaure Kali in einer Auflösung von bernsteinsaurem Kali unzersetzt.

Zuckerauflösung so wie Eiweifs bewirken ohne Eisenoxydabscheidung eine schnelle Zersetzung. Dasselbe geschieht auch bei Anwendung von Alkohol, aber unter Eisenoxydabsonderung. Derselbe scheint sich in Aldehyd oder in eine aldehydähnliche Substanz zu verwandeln.

Leitet man durch eine concentrirte Auflösung von eisensaurem Kali mit Ueberschufs an Kali Schwefelwasserstoffgas, so erhält man eine schwarze Masse. Verdünnt

1) Citronensäure in einem Ueberschufs von Kalilauge aufgelöst läfst auch die rothe Auflösung des übermangansauren Kalis lange unverändert; allmälig geht sie in eine grüne von mangansaurem Kali über, die sich aber sehr lange erhält, während Weinsteinsäure und Traubensäure, in einem Ueberschufs von Kali aufgelöst, schnell eine vollkommene Zersetzung des übermangansauren Kalis bewirken, indem sie zuerst dasselbe schnell vorübergehend grün färben.

dünnt man etwas davon mit vielem Wasser, so erhält man eine tief grün gefärbte Flüssigkeit, die auch bei sehr starker Verdünnung noch sehr deutlich grün erscheint. Die grünen Auflösungen kann man sehr lange, auch beim Zutritt der Luft, aufbewahren, ohne dafs sie sich zersetzen. Ist die grüne Auflösung concentrirt, so wird sie durch anhaltendes Kochen zersetzt; es setzt sich dadurch schwefeleisen ab. Ist sie hingegen verdünnt, so wird sie durch's Kochen nicht verändert; ihre grüne Farbe verwandelt sich in eine braune, aber beim vollständigen Erkalten wird die Auflösung grün wie zuvor.

Es bildet sich durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eisensaures Kali offenbar ein Schwefelsalz, aus Schwefelkalium und einem Schwefeleisen bestehend, das vielleicht der Eisensäure analog zusammengesetzt ist. — Jedem Chemiker, der sich mit analytischen Untersuchungen beschäftigt, wird es bekannt seyn, dafs bei Abscheidung von Schwefeleisen vermittelst eines Schwefelammoniums, welches stark gelb gefärbt ist, und viel von einer höheren Schweflungsstufe enthält, oft eine grüne Auflösung erhalten wird, aus welcher schwer schwarzes Schwefeleisen durch längere Digestion abgeschieden werden kann. Es ist diefs besonders der Fall, wenn Weinsteinsäure oder andere organische Substanzen in der Flüssigkeit aufgelöst waren. Diese grüne Auflösung hat Aehnlichkeit mit der, welche auf die beschriebene Weise aus eisensaurem Kali erhalten werden kann.

Um die Zusammensetzung der Eisensäure zu ermitteln, schien mir der Weg der passendste, aus der Auflösung des Kalisalzes durch das Gas der schweflichten Säure Eisenoxyd abzuscheiden, darauf die Menge desselben, so wie die der gebildeten Schwefelsäure, zu bestimmen.

Da hierbei vorzüglich nur die Frage aufgeworfen werden kann, ob die Eisensäure eine der Mangansäure oder der Uebermangansäure analoge Zusammensetzung

hat, so schien mir der beschriebene Gang in so fern als zweckmäſsig, als, wenn die Schwefelsäure als schwefelsaure Baryterde bestimmt wird, das Atomgewicht desselben gegen das des Eisenoxyds so bedeutend ist, daſs mit einiger Sicherheit entschieden werden kann, ob eine der Eisensäure oder einer Uebereisensäure entsprechende Menge von Schwefelsäure sich gebildet hat.

Ich lieſs, wie oben schon angeführt wurde, den galvanischen Strom 24 Stunden hindurch auf die Kalilösung wirken, während dieselbe durch Eis kalt erhalten wurde. Die Auflösung des eisensauren Kalis wurde darauf schnell durch grobgestoſsenes Glas filtrirt, wodurch alles Eisenoxyd, das sich ausgeschieden haben konnte, getrennt wurde, wenn die Menge desselben nicht zu bedeutend war. Die filtrirte Auflösung wurde beim Ausschluſs der Luft mit Schweflichtsäuregas behandelt, bis alle Eisensäure zu Eisenoxyd vollkommen reducirt worden war, sodann bis zum Kochen erhitzt und beim Ausschluſs der Luft filtrirt. Das schnell ausgesüſste Eisenoxyd wurde in Chlorwasserstoffsäure gelöst und durch Ammoniak gefällt.

Die vom Eisenoxyd getrennte Flüssigkeit wurde beim Ausschluſs der Luft mit einem Ueberschuſs von Chlorwasserstoffsäure zersetzt, und so lange im Kochen erhalten, bis alle schweflichte Säure vollkommen verjagt worden war. Es ist einleuchtend, daſs, wenn auch die schweflichte Säure durch Reduction der Eisensäure Unterschwefelsäure gebildet haben sollte, dieſs auf das Resultat des Versuchs keinen Einfluſs haben konnte. Es wurde darauf Chlorbaryumauflösung hinzugefügt, und die erhaltene schwefelsaure Baryterde dem Gewichte nach bestimmt.

Eine besondere Schwierigkeit bei dieser Untersuchung war die Gegenwart von Thonerde und selbst von Kieselsäure, welche die Kalilösung durch die Berührung mit dem Thoncylinder aufgenommen hatte.

Die Resultate der verschiedenen Versuche waren folgende. Es waren bei denselben erhalten worden:

I.	0,2055 Grm. Eisenoxyd	und	1,040	schwefelsaure Baryterde
II.	0,150 -	-	- 0,716	- -
III.	0,152 -	-	- 0,733	- -
IV.	0,135 -	-	- 0,603	- -
V.	0,253 -	-	- 1,119	- -

In zwei Versuchen konnte die Menge des sich ausgeschiedenen Eisenoxyds nicht vollkommen getrennt werden. Bei dem einen hatte sich nämlich zu viel von demselben ausgeschieden, indem die Säule 48 Stunden hindurch auf die Kalilösung einwirkte; bei dem zweiten wurde der Trichter mit einer concentrirten Auflösung von kohlensaurem Kali ausgewaschen, wodurch ebenfalls Eisenoxyd sich ausgeschieden haben mufste. In beiden Fällen schienen übrigens die filtrirten tief dunkel gefärbten Auflösungen klar zu seyn. Es wurden erhalten:

VI.	0,550 Grm. Eisenoxyd	und	2,053	schwefelsaure Baryterde
VII.	0,274 -	-	- 1,175	- -

Würde die Eisensäure nach der Formel $Fe+3O$ zusammengesetzt seyn, so würde, wenn dieselbe zu Eisenoxyd vermittelst schweflichter Säure reducirt wird, auf 100 Theile desselben 447,06 Th. schwefelsaure Baryterde erzeugt werden; ist hingegen die Eisensäure $2Fe+7O$, so würden gegen 100 Th. Eisenoxyd 596,08 Th. schwefelsaurer Baryterde entstehen müssen. Der Unterschied zwischen beiden Mengen von schwefelsaurer Baryterde ist so grofs, dafs die angeführten Versuche wohl keinen Zweifel über die richtige Zusammensetzung der Eisensäure übrig lassen.

Die in den zuerst erwähnten fünf Versuchen erhaltenen Mengen von Eisenoxyd entsprechen folgenden Mengen von schwefelsaurer Baryterde, wenn entweder die Eisensäure nach der Formel $Fe+3O$, oder nach der $2Fe+7O$ zusammengesetzt ist:

	Erhaltene Mengen von Eisenoxyd.	Entsprechen schwefelsaurer Baryterde; die Eisensäure $=Fe+3O$.	Entsprechen schwefelsaurer Baryterde; die Eisensäure $=2Fe+7O$.	Wirklich erhaltene Mengen von schwefelsaurer Baryterde.
I.	0,2055 Grm.	0,919 Grm.	1,225 Grm.	1,040 Grm.
II.	0,150	0,670	0,894	0,716
III.	0,152	0,679	0,906	0,733
IV.	0,253	1,131	1,508	1,119
V.	0,135	0,603	0,805	0,603

Es herrscht, wie man sieht, keine vollkommene Uebereinstimmung bei diesen Versuchen. Nur bei dem vierten ist genau die Menge der schwefelsauren Baryterde erhalten worden, die der Berechnung nach erhalten wird, wenn man die Zusammensetzung der Eisensäure zu $Fe+3O$ annimmt. In den drei ersten Versuchen ist bei dieser Annahme mehr schwefelsaure Baryterde erhalten worden. Ich habe später die Ursache hiervon aufgefunden; sie beruht nicht darin, dafs eine gewisse Menge von schweflichter Säure sich zu Schwefelsäure durch atmosphärische Luft, welche sorgfältig vom Apparat entfernt wurde, oxydirt worden war, sondern darin, dafs eine sehr kleine Menge von Eisenoxyd beim Filtriren, das beschleunigt und wozu dünnes Papier genommen werden mufste, im Anfange durch's Filtrum ging. Bei dem fünften Versuche wurde diese kleine Menge von Eisenoxyd bestimmt, weshalb sich bei diesem eine so grofse Uebereinstimmung mit dem berechneten Resultate ergiebt. Bei dem vierten, so wie bei dem sechsten und siebenten Versuche mufs offenbar in der Auflösung des eisensauren Kalis etwas Eisenoxyd suspendirt enthalten gewesen seyn.

Ich glaube, dafs für jetzt, bei der so äufserst leichten Zersetzbarkeit der Eisensäure, keine genaueren Resultate zu erhalten sind, und nur aus diesem Grunde habe ich dieselben bekannt gemacht. In jedem Falle scheinen mir diese Untersuchungen die Zusammensetzung der

Eisensäure, wie sie von Frémy angegeben worden ist, zu bestätigen.

IX. *Cuban, ein neuer, dem Weiſskupfererz ähnlicher Kies; von August Breithaupt.*

Was man bisher mineralogisch unter *Weiſskupfererz* verstand, das habe ich erst ganz kürzlich in diesen Annalen, Bd. LVIII S. 281, mitgetheilt. Zu der dort bestimmten Species *Kyrosit* mögen noch die Bemerkungen kommen, daſs das Prisma desselben $= 106\frac{3}{4}°$ bis 107° beträgt (eine scharfe Bestimmung war nicht möglich) und daſs sich auch Kupferindig und Buntkupfererz als Begleiter zeigen. Der prismatische Winkel des Spärkieses beträgt nach meiner Messung 105° 28′, und der Arsenkies von Vestra Silfverberg in Dalarne 111° 1′; es steht mithin der Kyrosit beinah in der Mitte von beiden.

Bald nachdem ich jene kleine Abhandlung geschrieben überlieſs Hr. Oberhüttenamtsassessor Ihle eine namhafte Suite verschiedener Mineralien, die er bei seinem längeren Aufenthalte in Norwegen und England gesammelt hatte, der hiesigen Bergacademie als ein werthvolles Geschenk. Unter diesen Mineralien befinden sich auch zwei Stücke, die ich sogleich für ein sogenanntes Weiſskupfererz erkannte, und die Hr. Ihle in London von einem bedeutenden Transporte dieses Kieses, welcher, sechs groſse Fässer füllend, von der Insel Cuba zu einem Probeschmelzen nach England gebracht worden war, entnommen hatte. Es muſs also dieses Mineral in groſser Menge vorkommen. Seine mineralogischen Kennzeichen sind folgende:

Metallglanz.

Farbe, Mittel zwischen weiſslich speisgelb und messinggelb. Messinggelb anlaufend. Strichpulver, schwarz.

Primärform: Hexaëder. Zur Zeit nur derb und gross- bis grobkörnig zusammengesetzt bekannt. Spaltbar, hexaëdrisch, ziemlich deutlich, jedoch auch, wie bei vielen Kiesen, durch flachmuschligen bis unebenen Bruch unterbrochen.

Härte 5 (die des Flufsspaths).

Spröde.

Nicht sonderlich schwer zerspringbar.

Spec. Gewicht 4,026 } zerkleinerte ausgesuchte Bruch-
4,042 } stücke von jedem d. 2 Exemplare.

Das Mineral zeichnet sich vor vielen, ähnlichen Kiesen durch die deutlichere Spaltbarkeit, und dann durch geringe Härte und geringes Gewicht aus.

In der offenen Glasröhre erhitzt, giebt es etwas Schwefel und schweflige Säure aus; aber keine Spur von Arsen. In der Salpetersäure leicht zersetzbar. Vor dem Löthrohre für sich und auf der Kohle augenblicklich, und unter Entwicklung schwefliger Säure schmelzbar. Die leichte Schmelzbarkeit ist sehr charakteristisch. Reagirt im Uebrigen auf Eisen und Kupfer, und ist nach allem Verhalten aus Schwefeleisen und Schwefelkupfer gemischt. Der Kupfergehalt beträgt nach wiederholter Prüfung 19 Procent.

Die Stücke, welche die hiesige bergacademische Sammlung besitzt, bestehen fast blos aus dem neubestimmten Körper; denn es ist nur an einigen Stellen ganz wenig Kupferkies und Magnetkies beigemengt. Das Ganze hat das Ansehen als wenn es lagerartig vorkommen dürfte. Der Fundort liegt in dem oststüdöstlichen Theile der Insel Cuba, von welcher der Name entlehnt ist, und ich habe Hoffnung, späterhin die nähere Angabe nachholen zu können.

Eine mehrfach wiederkehrende Erscheinung ist es, dafs Mineralien, welche Verbindungen von Substanzen

eines Glanzes mit denen eines Kieses sind, auffallend niedriges specifisches Gewicht zeigen. Das auffallendste Beispiel liefert der Sternbergit oder Silberkies, dann der Kupferkies, das Buntkupfererz, der Kyrosit etc. Hat ein Kies eine Glanzsubstanz zu einem neuen Kies in sich aufgenommen, so ist diese Verbindung meist specifisch leichter als der leichteste von den beiden Körpern (Glanz und Kies). Aber auch bei den Glanzen, in welche sich pyritische Substanz merklicher einmischt, z. B. bei den Fahlerzen, sind die specifischen Gewichte ungewöhnlich niedrig.

Freiberg, am 5. Juni 1843.

X. *Ueber den Wöhlerit, eine neue Mineralspecies; von Th. Scheerer in Christiania.*

Das Mineral, welches den Gegenstand der Untersuchungen ausmachte, deren Resultate ich hier mittheilen will, findet sich auf einigen Inseln des Langesund-Fjord, in der Nähe der Stadt Brevig, im südlichen Norwegen. Ich traf es unter anderen auch auf der Insel Lövöe, in sehr geringer Entfernung von der Stelle, wo Hr. Pastor Esmark vor mehreren Jahren den Thorit entdeckte. Es kommt, wie dieses, in dem hier herrschenden Zirkonsyenite eingewachsen vor, und, wie es scheint, besonders in einer Varietät desselben, welche anstatt der Hornblende mehr oder weniger schwarzen Glimmer führt. Als ein sehr häufiger Begleiter dieses Minerals tritt der Eläolith auf, welcher, bald in grünlichgrauen, bald in röthlichen Körnern, in dem weifsen oder graulichweifsen Feldspath eingesprengt ist, der die Hauptmasse des Syenits ausmacht. In einigen der von mir gesammelten Stufen sind aufser-

dem noch rother Spreustein, Zirkon und Pyrochlor eingewachsen.

1) Mineralogische Charakteristik.

Aeufsere Gestalt. Theils in eckigen Körnern, theils, wiewohl seltener, in breiten, säulenförmigen oder tafelförmigen Krystallen im Syenite eingewachsen. Ueber die Form der Krystalle konnte bisher krystallographisch nichts Näheres bestimmt werden, da sie fast stets von nur unvollkommen ausgebildeten Flächen begränzt zu seyn scheinen, und sich aufserdem nur sehr schwierig von der umgebenden Masse trennen lassen.

Innere Gestalt. Von Blätterdurchgängen waren, nur an einigen Stücken, Andeutungen nach einer Richtung zu bemerken.

Farbe. Gelb in verschiedenen Nüancen, bis in's Bräunliche, wie: lichtgelb, weingelb, honiggelb, colophongelb. Nicht immer sind diese Farben ganz rein, sondern mitunter haben sie eine gröfsere oder geringere Beimischung von Grau.

Farbe des Pulvers. Gelblichweifs.

Durchsichtigkeit. Etwa von den verschiedenen Graden, wie sie beim Zirkon vorzukommen pflegen.

Glanz. Krystallflächen zeigen Glasglanz, obwohl wenig lebhaften, Bruchflächen Harzglanz.

Bruch. Mehr oder weniger vollkommen muschlig, zuweilen in's Splittrige oder Körnige.

Härte. Zwischen Feldspath und Apatit.

Specifisches Gewicht. 3,41.

Verhalten vor dem Löthrohre. In der Platinzange bis zum Glühen erhitzt, verändert sich das Mineral nicht. Bei stärkerer Glühhitze schmilzt es ohne Blasenwerfen zum gelblichen Glase. Mit den bekannten Reagentien behandelt, zeigt es Reactionen auf Mangan-, Eisen- und Kieselerde-Gehalt.

Chemische Constitution. Wie sich aus dem folgen-

den Abschnitte ergeben wird, ist es sehr schwierig die quantitative Zusammensetzung des Minerals genau zu ermitteln, und die folgenden Verhältnifszahlen dürften daher wohl nicht alle als der Wahrheit gleich nahe kommend betrachtet werden. No. I ist das Resultat einer vollständigen Analyse, No. II das einer controlirenden Untersuchung.

	I.		II.
Kieselerde	30,62		
Tantalsäure	14,47		
Zirkonerde	15,17	63,97	63,25
Eisenoxyd	2,12		
Manganoxydul	1,55		
Kalkerde	26,19		25,97
Natron	7,78		8,39
Talkerde	0,40		0,45
Wasser	0,24		
	98,54.		

Weder Phosphorsäure, noch Borsäure oder Salzsäure konnten aufgefunden werden, dagegen gab das untersuchte Mineral eine unbedeutende Reaction auf Fluor, die aber wahrscheinlich nur von einer Spur eingeschlossenen Glimmers oder Flufsspaths herrühren dürfte. Das letztgenannte Mineral findet sich als dünner Ueberzug auf feinen Sprüngen des Syenits. Möglicherweise ist zu den genannten Bestandtheilen noch eine Spur Kali und Zinnoxyd hinzuzufügen. Wird eine gröfsere Quantität des gepülverten Minerals mit Soda auf Kohle reducirend behandelt, so kann man aus der feingeriebenen Masse durch Schlämmung eine höchst geringe Quantität, fast nur unter der Loupe erkennbarer, metallischer Flitterchen erhalten, die aber spröde zu seyn scheinen.

Aus der angeführten Zusammensetzung ergiebt sich, dafs das untersuchte Mineral ein bisher unbekanntes ist. Ich schlage vor, dasselbe, zu Ehren meines um die Che-

mie und Mineralogie hochverdienten Freundes und ehemaligen Lehrers, Hrn. Prof. Wöhler, mit dem Namen »*Wöhlerit*« zu belegen.

Eine genaue chemische Formel für den Wöhlerit aufzustellen hat nicht geringe Schwierigkeiten. Einerseits sind nämlich Tantalsäure und Zirkonerde äufserst schwierig, und doch nur unvollkommen von einander zu trennen, und andererseits hält es schwer die Zirkonerde ganz frei von Eisenoxyd und Manganoxydul zu erhalten; ja selbst der genauen Bestimmung der Kalkerde stellen sich Hindernisse in den Weg. Nur als ein Versuch (aber doch wohl als ein der Wahrheit nahe kommender) die Zusammensetzung des Wöhlerits in ein stöchiometrisches Schema zu bringen, darf die Formel

$$\dddot{\bar{Zr}}^3 \dddot{\bar{Ta}} + 5(\dot{Ca}^3 \dddot{Si} + \dot{Na} \dddot{Si})$$

betrachtet werden. Hierbei ist angenommen, dafs ein Theil der Zirkonerde durch Eisenoxyd, und ein Theil des Natrons durch Talkerde und Manganoxydul ersetzt ist. Berechnet man die Zusammensetzung des Wöhlerits nach dieser Formel, so ergiebt sich dieselbe zu:

30,22	Kieselerde
13,66	Tantalsäure
17,91	Zirkonerde
27,97	Kalkerde
10,24	Natron
100,00	

während gefunden wurde:

30,62	Kieselerde
14,47	Tantalsäure
17,64	Zirkonerde
26,19	Kalkerde
9,73	Natron
98,65	

wenn man nämlich Eisenoxyd durch Zirkonerde, und Talkerde und Manganoxydul durch Natron ausgleicht.

2) Chemisch analytische Bemerkungen.

Durch concentrirte Salzsäure, besonders bei Anwendung von Wärme, wird das fein gepulverte Mineral leicht aufgeschlossen, indem Kieselerde und Tantalsäure abgeschieden werden, und in der von diesem ungelösten Rückstande abfiltrirten Flüssigkeit bringt ein Ueberschufs von Ammoniak einen gelblich gefärbten Niederschlag hervor. Die quantitative Untersuchung des Wöhlerits kann also in drei Hauptabschnitte getheilt werden, nämlich 1) in die Analyse des durch Salzsäure abgeschiedenen Rückstands, welcher mit *A* bezeichnet werden mag, 2) in die Analyse des durch Ammoniak hervorgebrachten Niederschlags *B*, und 3) in die der ammoniakalischen Flüssigkeit *C*.

Der Rückstand *A* besteht (wenn man beim Aussuchen der zur Analyse bestimmten Mineralstücke die gehörige Sorgfalt angewendet, und also keine fremde Mineralsubstanz, namentlich keinen Feldspath, mit in die Analyse bekommen hat) aus Kieselerde und Tantalsäure. Mitunter kann derselbe auch noch eine geringe Menge Zirkonerde enthalten, welche sich aber nur schwierig nachweisen und wohl kaum quantitativ bestimmen läfst. Zur Trennung der Kieselerde von der Tantalsäure kann man sich weder des kohlensauren Natrons noch des kaustischen Kalis bedienen. Als ich ersteres versuchte, fand ich bald, dafs, durch Kochen des geglühten Gemenges von Kieselerde und Tantalsäure mit einer concentrirten Solution von kohlensaurem Natron, bei weitem nicht alle Kieselerde gelöst werden kann, sondern dafs ein bedeutender Theil derselben von der Tantalsäure zurückgehalten wird. Bei Anwendung von kochendheifser, kaustischer Kalilauge wird allerdings alle Kieselerde gelöst, aber auch zugleich ein nicht geringer Theil der Tantal-

säure. Sehr gut gelingt dagegen die Trennung beider Substanzen, wenn man sich hierzu der Flufssäure bedient. Nachdem man dieselben in einem Platintiegel mit rauchender Flufssäure übergossen hat, fügt man etwas Schwefelsäure hinzu, dampft zur Trockne ab und glüht den Rückstand während längerer Zeit. Es bleibt alsdann ein zartes Pulver zurück, welches in der Wärme gelb aussieht, beim Erkalten dagegen rein weifs wird. Wird diese Tantalsäure abermals auf die eben angegebene Weise mit Flufssäure behandelt, so erleidet sie dadurch keine Gewichtsveränderung.

Der Niederschlag *B* enthält, aufser Zirkonerde, Eisenoxyd, Manganoxydul und Spuren von Kieselerde, auch noch beträchtliche Mengen von Kalkerde und Tantalsäure. Die Menge der letzteren wird nicht geringer dadurch, dafs man die zur Aufschliefsung des Minerals angewendete Salzsäure stark eindampft. Was den bedeutenden Kalkerdegehalt des Niederschlags betrifft, so rührt dieser wahrscheinlich von einer Verwandtschaft der Tantalsäure zur Kalkerde her. Zirkonerde für sich bindet wenigstens, wie ich mich durch Versuche überzeugt habe, bei ihrer Präcipitirung aus einer kalkhaltigen Solution vermittelst Ammoniak, nur eine unbedeutende Quantität Kalkerde. Wie bedeutend die Menge derselben ist, welche sich im Niederschlage *B* befindet, geht daraus hervor, dafs man diesen Niederschlag zu wiederholten Malen in Salzsäure lösen und durch Ammoniak fällen, und auf diese Weise stets wieder neue, obwohl im Ganzen stets geringere Portionen Kalkerde abscheiden kann, die dann aus den erhaltenen ammoniakalischen Flüssigkeiten durch oxalsaures Ammoniak zu fällen sind. So erhielt ich z. B. bei einer Analyse, aus der ammoniakalischen Flüssigkeit von der ersten Fällung des Niederschlags *B*, eine Quantität oxalsaurer Kalkerde, welche 0,723 Grm. kohlensauren Kalks entsprach, auf dieselbe Art bei der zweiten Fällung 0,181 Grm. kohlensauren Kalk, bei der

dritten 0,027 Grm., bei der vierten 0,012 Grm. und bei der fünften 0,007. Bei einer andern Analyse wurden erhalten durch die erste Fällung 0,878 Grm. kohlensauren Kalk, durch die zweite 0,092, durch die dritte 0,048, durch die vierte 0,025, durch die fünfte 0,045 [1]), durch die sechste 0,020 Grm., durch die siebente 0,012 Grm.

Der auf diese Weise von Kalkerde, bis auf eine geringe Quantität, befreite Niederschlag ward nun abermals in Salzsäure gelöst, und die stark saure und ziemlich concentrirte Solution in eine gesättigte Auflösung von doppelt kohlensaurem Kali getropft, wodurch der gröfste Theil der Zirkonerde nebst etwas Eisenoxyd, Manganoxydul und einer geringen Menge Kalkerde gelöst wurden. Das Ungelöste ward von Neuem in Salzsäure aufgelöst und die erhaltene Lösung wie zuvor behandelt. Dieselbe Operation ward noch zum dritten Male wiederholt, wodurch neue, wiewohl kleinere Portionen der genannten Stoffe extrahirt wurden. Die drei erhaltenen Solutionen wurden nun vereinigt, mit Schwefelammonium versetzt und einige Tage in Ruhe gelassen, bis sich Schwefeleisen und Schwefelmangan, nebst kleinen Mengen von kohlensaurer Kalkerde abgesetzt hatten. Dieser Niederschlag ward filtrirt, geglüht, in Salzsäure gelöst, mit Ammoniak (zur Abscheidung einer kleinen Quantität Kalkerde) gefällt, wieder in Salzsäure gelöst, und das Eisenoxyd vom Manganoxydul nach der Fuchs'schen Methode, durch kohlensauren Baryt, getrennt. Die von den Schwefelmetallen abfiltrirte, schwefelammoniumhaltige Flüssigkeit enthielt nun fast sämmtliche Zirkonerde. Sie wurde mit Salzsäure übersättigt, ein Paar Tage an einem erwärmten Orte bis zum Absatze des gefällten Schwefels stehen gelassen, dann filtrirt und durch Am-

1) Dafs hier mehr Kalk abgeschieden wurde als bei den vorhergehenden Fällungen, scheint davon herzurühren, dafs die Flüssigkeit diefsmal stark verdünnt wurde. Eine solche Verdünnung ist also, zur schleunigeren Abscheidung des Kalks anzurathen.

moniak gefällt. — Noch ist zu bemerken, dafs beim jedesmaligen Wiederauflösen des vom doppelt kohlensauren Kali nicht gelösten Niederschlags, eine Quantität Tantalsäure ungelöst auf dem Filtrum zurückblieb. — Jener Rückstand endlich, welcher sich nach dreimaligem Behandeln mit doppelt-kohlensaurem Kali nicht gelöst hatte, bestand aus Tantalsäure, Zirkonerde, Manganoxydul, Eisenoxyd und einer Spur Kalkerde. Derselbe ward in Salzsäure gelöst, und die concentrirte saure Auflösung in eine gesättigte Solution von neutralem kohlensauren Ammoniak getropft, wodurch Manganoxydul, Eisenoxyd und etwas Zirkonerde gelöst wurden. Die Trennung dieser Substanzen geschah auf die eben angeführte Art. Dasjenige, was weder durch Behandlung mit doppelt kohlensaurem Kali noch mit kohlensaurem Ammoniak gelöst wird, ist zirkonerdehaltige Tantalsäure, gewöhnlich noch durch etwas Manganoxydul röthlich gefärbt. Die Menge des Rückstands betrug nur etwa ein Paar Procent.

Die Analyse der Flüssigkeit *C*, welche die Hauptmenge der Kalkerde, nebst Natron, Talkerde und Spuren von Kieselerde, Tantalsäure und Manganoxydul enthielt, geschah nach den bekannten Rose'schen Vorschriften.

Man wird jetzt einsehen, dafs durch den sehr mühseligen Gang der Analyse des Niederschlags *B* nothwendigerweise Ungenauigkeiten entstehen müssen, welche die Schärfe der erlangten Resultate beeinträchtigen. Aufserdem ist es auch, bei der Befolgung dieses Ganges, nur möglich eine annähernde Trennung der Zirkonerde von der Tantalsäure zu bewerkstelligen. Trotz mehrfach angestellter Versuche ist es mir nicht gelungen, eine bessere Methode zur Analyse des Wöhlerits ausfindig zu machen.

Die durch die Analyse abgeschiedene Zirkonerde zeigte folgendes Verhalten. Nach dem Glühen war sie nur in erhitzter Schwefelsäure löslich. Aus ihrer salz-

sauren Lösung ward sie durch schwefelsaures Kali theilweise als ein basisches Salz, in Gestalt eines flockig gelatinösen Niederschlags gefällt. Ward die saure Solution der salzsauren Zirkonerde eingedampft, so hinterliefs sie ein Aggregat von seidenglänzenden, nadelförmigen Krystallen. In kaustischen Alkalien zeigte sie sich völlig unlöslich. Ihres Verhaltens zu doppelt kohlensaurem Kali und kohlensaurem Ammoniak ist schon gedacht worden. Dafs sie vom ersteren auf die angegebene Weise nicht ganz gelöst wurde, rührte von der Anwesenheit der Tantalsäure her. Die Auflösung der schwefelsauren Zirkonerde ward durch Kochen nicht getrübt. — Durch Untersuchung der Tantalsäure vor dem Löthrohre gaben sich keine Spuren einer Beimengung von Titansäure oder Wolframsäure zu erkennen.

Zur Prüfung der verschiedenen, durch die Analyse isolirten Stoffe auf eine mögliche Verunreinigung durch Tantalsäure bediente ich mich der von Wöhler [1]) angebenen Methode. Die zu untersuchende Substanz ward nämlich (wenn sie sich nicht schon in einem feuchten, gelatinösen Zustand befand) mit saurem schwefelsaurem Kali zusammengeschmolzen, die Masse mit Wasser behandelt, die klare Solution vom Rückstande getrennt und dieser mit Salzsäure übergossen, worauf ein Stück Zink in die saure Flüssigkeit gestellt wurde. War die Substanz tantalhaltig, so nahm entweder die Flüssigkeit oder der in selbiger aufgeschwemmte Niederschlag sehr bald eine mehr oder weniger blaue Färbung an. Ich mufs jedoch bemerken, dafs es zur Hervorbringung dieser Reaction sehr förderlich ist, wenn, aufser der Salzsäure, auch noch eine gewisse Menge freier Schwefelsäure vorhanden ist, weil die blaufärbende Oxydationsstufe des Tantals hauptsächlich nur von dieser, weniger aber von der Salzsäure gelöst wird. Bei Mangel an Schwefelsäure erhält man daher keine blaue Auflösung, sondern nur

1) Diese Annalen, Bd. XXXXVIII S. 93.

einen blau gefärbten Niederschlag. Letztere Reaction ist aber viel weniger empfindlich als erstere. Am besten gelingt die Probe, wenn man einen noch feuchten tantalsäurehaltigen Niederschlag, oder die durch Schmelzen mit doppelt schwefelsaurem Kali vorbereitete tantalsäurehaltige Substanz mit concentrirter Schwefelsäure übergiefst, wodurch fast stets eine vollkommene Lösung erfolgt, darauf Salzsäure hinzufügt und, und ein, im Verhältnifs zum Volumen der Flüssigkeit grofses Stück Zink hineinbringt, damit alle Theile der tantalsäurehaltigen Solution schnell vom Wasserstoffgase durchstrichen werden. Die hierdurch hervorgebrachte blaue Solution verändert nach längerer oder kürzerer Zeit (oft erst nach 24 Stunden), was ganz von der kleineren oder gröfseren Oberfläche der Flüssigkeit abhängig ist [1]), ihre Farbe in eine rothbraune. Zuletzt verliert sich auch diese, und es setzen sich kleine prismatische Krystalle ab, welche etwa die rothe Farbe des Kupferoxyduls haben. — Die Gegenwart von organischen Substanzen in der Auflösung scheint, namentlich bei geringen Mengen von Tantalsäure, die Reaction undeutlich zu machen, ja mitunter sie ganz zu verhindern.

XI. *Leonhardit, ein neues Mineral;* *vom Prof. Dr. Blum.*

Schon seit längerer Zeit sind zwei Arten von Pseudomorphosen bekannt, in denen der Prehnit am sogenannten Sattel, bei Niederkirchen unfern Wolfstein in Rheinbaiern,

1) Am besten wählt man kleine Probirgläser oder schmale, an einem Ende zugeschmolzene Glasröhren zu Gefäfsen, in denen die Reaction hervorgebracht werden soll.

baiern, und zwar auf Klüften in einem etwas zersetzten Diorit vorkommt. Neuerlich wurden dieselben von G. Leonhard beschrieben. Die eine von ihnen war leicht zu deuten: es sind Trapezoëder, welche dem Analcim angehört hatten; eine Erscheinung, die schon früher von Hrn. Haidinger beobachtet und bekannt gemacht worden war [1]). Allein über die Abstammung der anderen Gestalten herrschen verschiedene Ansichten; man hält sie theils für Formen, welche dem Datolith, theils für solche, die dem Stilbit, Mesotyp oder Laumontit eigen waren. Ich sah dieselbe ebenfalls für umgewandelte Laumontit-Krystalle an, besonders da die Winkel dieser Substanz mit denen des Laumontits grofse Uebereinstimmung zeigten. Erst als ich vor einigen Monaten bei einer Arbeit über die Pseudomorphosen an die genauere Untersuchung der fraglichen Krystalle kam, erkannte ich, dafs jene Uebereinstimmung nur in dem Werthe der Winkel, nicht aber in deren Lage begründet war; denn die stumpfen und scharfen Seitenwinkel der schiefen rhombischen Säulen nehmen gerade eine umgekehrte Stellung bei beiden Substanzen ein, indem die Mittelseiten bei den Pseudomorphosen scharf, bei dem Laumontit aber stumpf sind. Obgleich nun die Neigung der Endfläche zu den Seitenflächen in beiden ziemlich übereinstimmt, besonders wenn man bedenkt, dafs bei den unebenen und rauhen Flächen der Pseudomorphosen genaue Messungen unmöglich werden, so mufsten diese Formen doch einem anderen Minerale als dem Laumontit angehört haben, da solche Winkelverhältnisse bei letzterem in dieser Stellung auch bei keiner abgeleiteten Gestalt bekannt sind. Aber welche Substanz hatte hier eine Umwandlung erlitten? — Zufällig erhielt vor einiger Zeit das hiesige Mineralien-Comptoir eine Sendung von Laumontit aus der Gegend von Schemnitz, sogleich fiel mir die Uebereinstimmung der Krystalle dieser Substanz mit denen

1) S. diese Annalen, Bd. XI S. 381 und 382.

der Pseudomorphose auf, welche sich dann später durch die Messung eben so bestätigte als wie die Ansicht, jener sogenannte Laumontit müsse ein neues Mineral seyn. Die Analyse, welche mein College, Hr. Dr. Delffs, mit dieser Substanz vornahm, ergab eine von der des Laumontits verschiedene Zusammensetzung. Merkwürdig aber bleibt die Uebereinstimmung, welche beide Mineralien in ihrem Aeufseren und in ihren Eigenschaften in vieler Hinsicht besitzen, selbst die grofse Neigung zum Verwittern theilt die neue Substanz mit dem Laumontit, so dafs die Krystalle derselben, um sie zu erhalten, sogleich mit Gummi überzogen werden mufsten, was nun allerdings eine ganz scharfe Messung hinderte. — Im Einverständnifs mit Hrn. Delffs schlage ich den Namen *Leonhardit* für diefs neue Mineral vor.

Die mineralogische Beschreibung ergiebt nun:

Krystallform: klinorhombisch. Kernform: schiefe rhombische Säule $M : M' = 96^{\circ}\ 30'$ und $83^{\circ}\ 30'$; $P : M = 114^{\circ}$ und 64° (Taf. III Fig. 18). Nur diese Form ist beobachtet.

Krystalle, säulenförmig, auf- und durch einander gewachsen, oft mehrere in einander, so dafs ein grofses Individuum aus mehreren kleinen zusammengesetzt ist, die zum Theil gleich lang sind, aber doch eine Unebenheit auf der P-Fläche verursachen, zum Theil aber auch verschieden sich zeigen, indem die kleineren Krystalle in verschiedener Höhe an den gröfseren enden, und dadurch gleichsam Absätze hervorgerufen werden. Die Seitenflächen parallel der Hauptaxe gestreift; zwei derselben öfter etwas weiter ausgedehnt als die beiden anderen. Krystallinisch-stängelige und körnige Massen.

Sehr vollkommen spaltbar parallel den Seitenflächen, so dafs die Krystalle manchmal nach dieser Richtung hin an den Enden aus einander blättern; auch rührt die oben bemerkte Streifung meist hiervon her; undeutlich spaltbar nach P. Bruch: uneben. Härte $= 3 - 3{,}5$ (frische Stücke).

Spröde, leicht zerbrechlich. Spec. Gew. = 2,25. An den Kanten durchscheinend. Perlmutterglanz, besonders deutlich auf den vollkommenen Spaltungsflächen, auf den Bruchflächen Glasglanz. Weifs, zuweilen in's Gelbliche, seltener in's Bräunliche. Oefters mit einem bräunlichen oder schwarzen Pulver überzogen. Strich: weifs.

Vor dem Löthrohre sehr leicht unter Blättern und Aufschäumen zu einem weifsen Email schmelzend. Mit Borax zu einem wasserhellen Glase. Im Kolben viel Wasser gebend. Verwittert sehr leicht.

Findet sich bei Schemnitz in Ungarn an Klüften und Drusenräumen eines trachytischen Gesteins, manchmal in solchen Anhäufungen, dafs Stücke des letzteren ganz von ihm umhüllt werden; auch zeigt er sich in der Gebirgsart eingewachsen, und verleiht dieser dadurch Porphyr Structur. — Chabasin kommt bisweilen hier mit dem Leonhardit vor. — Unstreitig gehörten die im Eingange erwähnten Pseudomorphosen früher dem Leonhardit an; dieser erlitt eine Umwandlung zu Prehnit mit Beibehaltung der Form.

XII. *Analyse des Leonhardits; von W. Delffs.*

Das Material, welches mir Hr. Prof. Blum zur nachstehenden Analyse mittheilte, bestand aus einem Gemenge von zerbröckelten Krystallen und krystallinischen Massen, aus welchem Stücke von möglichst frischem Ansehen ausgelesen wurden. Nachdem die qualitative Untersuchung ergeben hatte, dafs das Fossil nur Kieselsäure, Thonerde, Kalk und Wasser [1]) enthalte, wurde das feingeriebene und im Wasserbade getrocknete Fossil mit

1) Nur solche Stücke, die an einigen Stellen mit einem schwärzlichen Ueberzug versehen waren, enthielten Eisen.

Salzsäure aufgeschlossen und im Uebrigen nach bekannter Weise verfahren.

0,718 Grm. lieferten:

0,403 Grm.	oder	56,128	Proc.	Kieselsäure
0,165 -	-	22,980	-	Thonerde
0,118 - $\dot{C}a\ddot{C}$	-	9,251	-	Kalk
	und	11,641	-	Wasser und Verlust
		100,000.		

Das feingeriebene *lufttrockne* Fossil verlor beim Glühen von

0,384 Grm. 0,053 oder 13,807 Proc.
0,443 - 0,060 - 13,547 -

Aus den vorstehenden Resultaten läfst sich für den Leonhardit die Formel $3\dot{C}a\dddot{S}i + 4\ddot{\bar{A}}l\dddot{S}i^{2} + 12\dot{H}$ ableiten, wie aus folgender Zusammenstellung erhellt:

	Berechnet.	Gefunden.
Kieselsäure	56,41	56,128
Thonerde	22,81	22,980
Kalk	9,48	9,251
Wasser	11,30	11,641
	100.	100.

Hr. Geh. Hofrath Gmelin hatte die Güte, Hrn. v. Babo zur Wiederholung der Analyse des Leonhardits zu veranlassen. Derselbe theilte mir folgendes Resultat mit:

Kieselsäure	55,00
Thonerde	24,36
Kalk	10,50
Wasser	12,30
	102,16.

Aufserdem wurden Spuren von Eisen gefunden.

Ungeachtet letztere Analyse nicht ganz mit der ersteren übereinstimmt, so führt dieselbe doch ebenfalls

zu dem Schlufs, dafs der Leonhardit ein eigenthümliches, durch seine chemische Constitution vom Laumontit verschiedenes Mineral sey, indem letzterer weit mehr Wasser und viel weniger Kieselsäure enthält als der Leonhardit. Da indessen die verschiedenen Analysen des Laumontits von Vogel, Gmelin, Dufrénoy und Connel[1]) unter sich nicht ganz übereinstimmen, so wurde auch diefs Mineral von Hrn. v. Babo und mir analysirt, und dabei ganz derselbe Weg eingeschlagen, wie bei der Analyse des Leonhardits. Auch hierzu erhielten wir das Material — lauter einzelne, wohl ausgebildete, jedoch undurchsichtige Krystalle — von der Güte des Hrn. Prof. Blum.

Das Resultat unserer Analysen war:

	v. Babo.		Delffs.
Kieselsäure	52,3		51,17
Thonerde	22,3		21,23
Kalk	12,0		12,43
Wasser	14,2	u. Verlust	15,17
	100,8.		100.

Beim Aufschliefsen des Fossils bemerkte ich ein geringes Aufbrausen, so dafs der Laumontit eine geringe, aber gewifs unwesentliche Menge Kohlensäure zu enthalten scheint.

Vorstehende Analysen stimmen sehr wohl mit der Formel $\dot{C}a^3 \ddot{S}i^2 + 3\ddot{\bar{A}}l \ddot{S}i^2 + 12\dot{H}$ überein, welche Gerhardt für den Laumontit aufstellt, indem die Berechnung ergiebt:

Kieselsäure	51,53
Thonerde	21,49
Kalk	11,92
Wasser	15,06
	100.

1) S. Rammelsberg's Wörterbuch, S. 382.

Die Selbstständigkeit des Leonhardits scheint sonach keinem Zweifel zu unterliegen.

XIII. *Ueber die genaue Bestimmung der Schneegränze an einem gegebenen Punkt; von Hrn. Agassiz.*

(*Compt. rend. T. XVI p.* 752.)

Seitdem ich die Alpen und ihre Gletscher besuche, habe ich mich jedes Jahr gefragt, wie sich die Gränze des ewigen Schnees scharf bestimmen lasse, und *welchen Punkt man an verschiedenen Standorten beobachten müsse*, um in allen Ketten unserer höchsten Gebirge einen *festen Vergleichungspunkt* zu haben. Vergebens habe ich die Werke zu Rathe gezogen, die von dieser Aufgabe handeln; nirgends habe ich eine genaue Angabe gefunden, durch welche Mittel die zu messende Gränze zu erkennen sey. Die Schwierigkeit entspringt aus der Unmöglichkeit, in der man sich bisher befand, das Niveau, bei welchem das Schmelzen des Schnees von einem Winter zu dem folgenden Sommer stehen bleibt, auf eine scharfe Weise zu unterscheiden. Zur Erlangung der genäherten Angaben, welche man besitzt, glaubte man vorläufige Beobachtungen über das successive Verschwinden des Schnees in den zugänglichsten Theilen unserer Hochthäler zu Hülfe nehmen zu müssen, und die Zahl der Oertlichkeiten, wo man sein Niveau wirklich gemessen, ist, glaube ich, recht klein. Alle Untersuchungen, welche ich gemacht, um dasselbe kennen zu lernen, waren fruchtlos; ich glaube wenigstens bemerkt zu haben, daſs man mehr gesucht hat, dasselbe zu schätzen, als aus einer Reihe directer Messungen herzuleiten.

Als ich für unsere Alpen diese Lücke ausfüllen wollte,

stiefs ich auf dieselben Schwierigkeiten wie meine Vorgänger, eine scharfe Gränze zwischen dem Schnee des vergangenen und dem des laufenden Jahrs zu bestimmen, und ich mufste also darauf verzichten über diesen Gegenstand genaue Beobachtungen zu machen. Wenn man nämlich auf einem Gletscher bis zu seinem Ursprung hinansteigt, so sieht man das Eis seine Consistenz, wie seine blauen Farben, verlieren, und, in einer veränderlichen Höhe von 2600 bis 2800 Meter, in den Zustand eines körnigen Schnees übergehen, welchen man in den Alpen der französischen Schweiz *Névé* (in denen der deutschen: *Firn*) nennt, ohne dafs es möglich ist, die Gränze zwischen der Firn- und Gletscher-Region strenge anzugeben. Der Firn selber geht unmerklich in den Zustand von pulvrigem Schnee über, und die höchsten Abhänge unserer Alpen sind gewöhnlich mit sehr ausgedehnten Feldern dieses incohärenten Schnees bedeckt.

Auf einer Karte, welche Hrn. Vogt's deutsche Uebersetzung des Berichtes unserer, von Hrn. Desor anfangs 1842 veröffentlichten Besteigung der *Jungfrau* begleitet [1]), habe ich versucht die Gränzen dieser drei Zonen von Eis-Ablagerungen näherungsweise anzudeuten. Das Hellblau bezeichnet die *Schneefelder*, das Dunkelblau die *Firne*, und das gestrichelte Blau die *zerklüfteten Gletscher*.

Allein ich wiederhole, obgleich diese Unterscheidung eine gröfsere Genauigkeit in die Angaben des Zustandes der unsere Alpen bedeckenden eisigen Massen mit sich bringt als die Data, bei welchen man bisher stehen blieb, so sind doch die Gränzen dieser drei Zonen auf dieser Karte nicht genauer als die, welche man bisher für den ewigen Schnee angab. Auch bin ich nicht bei diesen ersten Resultaten stehen geblieben, sondern

1) Die Besteigung des Jungfrauhorns durch Agassiz und seine Gefährten. Von Desor. Aus dem Französischen von C. Vogt (Solothurn 1842). *P.*

habe gesucht sie mit noch schärferen Gränzen zu umschreiben, und gegenwärtig habe ich allen Grund zu glauben, dafs die Beobachtungen, welche ich im letzten Sommer gemacht, ein sicheres Mittel liefern werden von nun an, die Gränze der eigentlichen Gletscher, die der Firne und die der Schneefelder während des ganzen Sommers genau anzugeben. Ich hoffe, diese Gränzen werden den Physikern um so natürlicher erscheinen als ich sie von der Structur der Massen selber entlehne.

Schon Hr. Hugi hat gesucht in der körnigen Structur des Firns ein geeignetes Kennzeichen zur Bestimmung der Gränze des ewigen Schnees zu finden, und in seiner Reise in den Alpen nimmt er für diese Linie diejenige, welche er *Firnlinie* nennt. Allein diese körnige Structur ist ein nicht leicht wahrnehmbares Kennzeichen, und, wie ich schon bemerklich gemacht, geht der Firn, so wie man in tiefere Regionen hinabsteigt, unmerklich in den Zustand von homogenem Eise über, während es andererseits unmöglich ist, ihn von dem Schnee zu unterscheiden, der den Temperaturänderungen vom Frühling und Sommer ausgesetzt gewesen ist. Ich habe demnach auf dieses Kennzeichen zur Unterscheidung meiner drei Zonen verzichten müssen; allein ich habe andere entdeckt, die constanter, leichter zu beobachten und zugleich weit schärfer sind, die, wie ich hoffe, einen identischen Vergleichungspunkt darbieten für alle Beobachtungen, die man etwa künftig über die absoluten Niveaux dieser Zonen in verschiedenen Gegenden anstellen wird.

Zu den *eigentlichen Gletschern* mufs man rechnen sämmtliche eisigen Massen, gebildet aus mehr oder weniger dunkel bläulichem Eise und durchsetzt von *senkrechten Streifen blauen Eises*, welches Wassereis ist, und nicht Eis von mit Wasser getränktem Schnee. Diese Zone ist diejenige, wo die Klüfte am häufigsten und die Beschaffenheit der Oberfläche am mannichfaltigsten sind. Es ist dieser Theil der Gletscher, wo sich die Schuttkegel, die Gletschertische, die grofsen Moränen,

die Wasserbecken (*baignoires*) und die Eislöcher (*creux méridians*) finden. Die in dem Eise enthaltenen Luftblasen sind hier sehr zusammengedrückt; die Spuren uranfänglicher Schichtung, noch sehr deutlich in dem oberen Theil der eigentlichen Gletscher, verwischen sich nach unten immer mehr und mehr, und verlaufen mit den blauen Zonen, mit welchen sie gegen das untere Ende der Gletscher hin ein sehr complicirtes System von Spaltung bilden.

Die Zone des *Firns* oder *Firneises* ist charakterisirt durch ein einfaches System von transversalen, thalwärts mehr oder weniger zum Centrum des Gletschers gekrümmten Streifen. Diese Streifen sind gebildet aus den Köpfen regelmäfsiger Schichten, aus denen die ganze Masse besteht, und die successiv zur Oberfläche gelangen, in Folge deren progressiver Bewegung, und vermöge des Schmelzens und der Verdampfung der mit der Atmosphäre in Berührung stehenden Theile. Das Eis dieser Zone ist sehr poröse, weifslich; die Luftblasen darin sind sehr zahlreich und wenig comprimirt; man bemerkt darin keine Spur von blauen Streifen. Die Oberfläche dieser Region des Gletschers ist wenig mannichfaltig, insgemein aber eben oder buckelig. Im Sommer häuft sich das Wasser daselbst mehr als anderswo an, und bildet sogar ziemlich ausgedehnte Lachen; allein man bemerkt daselbst niemals Gletschertische; Schuttkegel, Wasserbecken und Eislöcher; die Moränen steigen daselbst nicht zu hohen Dämmen an. Endlich ist die Mitte der Gletscher niemals in Form eines abgerundeten Dom erhoben, wie es gewöhnlich in der unteren Zone der Fall ist, vielmehr ist hier die Mitte gesenkt oder regelmäfsig concav. Die Risse sind weniger häufig und meist verdeckt durch Schneekrusten, welche erst sehr spät, gegen Anfang des Herbstes oder Ende des Sommers, verschwinden, während auf den eigentlichen Gletschern die Risse sich vom Mai oder Juni an entblöfsen.

Die Zone der *Schneefelder* endlich bietet gleichför-

mige und zusammenhängende Abhänge von pulverförmigen, mehr oder weniger feinen Schnee dar, faconnirt durch die Wirkungen von oberflächlicher Schmelzung und von Häufung, welche ihm ein cannelirtes Ansehen geben, entspringend aus der immerwährenden Verschiebung seiner Theile längs dem gröfsten Abhange, was nicht mehr der Fall ist, sobald die Masse durch die Gefrierung des unaufhörlich in ihr Inneres einsickernden Wassers verkittet ist. Unregelmäfsige Krusten eines sehr dünnen Eises, entstanden ohne Zweifel aus Wirkungen der Verdampfung, bedecken häufig diese Flächen, welche von blendender Weifse sind, und in ihrem Glanze noch durch unzählige Facetten von Schneeflitterchen erhöht werden. Man sieht in diesen Schneefeldern nur wenig Spalten; wenn man aber an Schründe kommt unterscheidet man deutlich auf den Durchschnitten die Lagerungsstreifen ihrer Schichten, welche die in jedem Jahre gefallenen Massen trennen. Da die Oberfläche der Schneefelder die Aufsenseite der letzten jährlichen Schicht ist, so leuchtet ein, dafs der untere Rand der Schicht, so wie sie durch die Wirkung des alljährlich während der heifsen Jahreszeit eintretenden Schmelzens begränzt wird, *die genaue Gränze des ewigen Schnees an einem gegebenen Punkte* darstellt.

Seitdem ich nun gelernt habe, unter allen Umständen, die Spuren der Schichtung an irgend einem Punkt des Gletschers aufzufinden, habe ich immer diese Gränze streng bestimmen können, und das um so besser als die darunterliegende Schicht vom vorhergehenden Jahr im Laufe des Jahrs etwa 70 Meter vorrückt, was im Mittel die Strecke ist, die ein Gletscher in dieser Zeit durchwandert. Diese successive Fortschiebung der unteren Umrisse aller neuen jährlichen Schichten erlaubt das absolute Niveau mit einer viel gröfseren Genauigkeit zu bestimmen als es solche Beobachtungen erfordern. Denn selbst gesetzt, die Umrisse der letzten Schicht seyen durch

die Wirkung des Schmelzens noch nicht ausgebildet, so braucht man nur bei dem Umrifs der vorletzten Schicht stehen zu bleiben und 70 Met. bergan zu messen, um bis auf einige Meter den Punkt zu haben, wo die oberflächliche Schicht während des Sommers stehen blieb. Wie wenig man sich auf den Rändern eines Gletschers über das Niveau seiner Fläche erheben mag, so gewahrt man alle diese Schichtungsstreifen mit der gröfsten Deutlichkeit in ihrer ganzen Erstreckung, und selbst ohne diese Vorsicht erkennt man sie noch an der Schmutzfarbe, welche ihnen die darin stecken bleibenden erdigen Massen ertheilen.

Die Linie des ewigen Schnees wird also auf allen Abhängen unserer Gebirge genau angezeigt durch die Umrisse der oberflächlichen Schicht des im Laufe eines Jahrs gefallenen Schnees, welche sich auf der Oberfläche der älteren Schichten, vermöge des fortschreitenden Ganges dieser zu den tieferen Regionen, deutlich abzeichnen.

Alles was über dieser Linie liegt, befindet sich in der Zone der Schneefelder; alles was darunter ist, gehört in die Zone des Firns, bis zu dem Punkt, wo die blauen Streifen anfangen, welche den eigentlichen Gletscher charakterisiren. Auf allen Gletschern, die ich im letzten Jahre besucht, habe ich diese Gränzen gleich scharf gezeichnet aufgefunden. Besonders habe ich sie untersucht auf dem *Finsteraarhorn-*, *Lauteraar-*, *Gauli-*, *Oberaar-* und *Thierberg-Gletscher;* und überall erschienen sie mir fast in demselben absoluten Niveau. Unglücklicherweise hatte ich mein Barometer schon zerbrochen (fast unvermeidliches Schicksal aller Derer, die es auf Gletscher mitnehmen) als ich so weit war, die absolute Höhe dieser Niveaux genau messen zu können. Allein da die Hauptschwierigkeit, die, einen festen Anhaltspunkt für alle Orte zu finden, überwunden ist, so hoffe ich in diesem Jahre numerische Data in hinrei-

chender Zahl zu sammeln, um alle Verschiedenheiten, die diese Niveaux in unseren Alpen darbieten, bestimmen zu können. Die Hoffnung, dafs andere Beobachter sie gleichfalls in kommenden Sommern benutzen können, diese Hoffnung hat mich veranlafst, sie gegenwärtig der Academie mitzutheilen. Die Kenntnifs, die ich von den Oertlichkeiten habe, erlaubt mir schon jetzt, diese Niveaux für den *Lauteraar-Gletscher* genähert anzugeben. Die untere Gränze des ewigen Schnees fällt fast mit den Angaben des Hrn. v. Humboldt zusammen, der ihr in der Schweiz eine Höhe von 2665 Meter giebt; die des Firns ist ungefähr 2535 Meter.

XIV. *Zwei Meteorsteinfälle in Holland, ein neuer und ein älterer.*

(Aus einem Schreiben des Hrn. R. v. Rees, Prof. der Physik an der Universität zu Utrecht, an den Herausgeber.)

Utrecht, 18. Juni 1843.

Am zweiten dieses Monats, 8 Uhr abends, bei bedecktem Himmel, hörte man zu Utrecht, und besonders in mehren benachbarten, bis 20 oder 25 Kilometer entfernten Dörfern, eine starke Detonation, drei oder vier Kanonenschüssen ähnlich, dem ein Geräusch in der Luft folgte, welches die meisten Zeugen mit einer fernen Militärmusik oder den Tönen einer Aeolsharfe vergleichen. Diese ungewöhnliche Erscheinung erregte Entsetzen unter den Landbewohnern. Personen, die dem Ort des Niederfalls näher waren, hörten deutlich das Sausen, oder vielmehr Heulen, eines rasch die Luft durchfliegenden Körpers. Das Geräusch scheint von West nach Ost gegangen zu seyn, und kann zwei bis drei Minuten gedauert haben.

Zur selben Zeit sah ein Bauer in der Gemeinde von *Blaauwkapel*, fünf Kilometer nordöstlich von Utrecht, der mit seinen Pferden vom Felde zurückkehrte, einen schweren Körper in geringer Entfernung von sich auf eine Wiese niederfallen, und rings darum einen Staubwirbel aufsteigen. Nachdem er seine Pferde weggeführt, kehrte er zu dem Ort zurück, und bald gewahrte er ein trichterförmiges Loch, auf dessen Grunde er einen schwärzlichen Stein bemerkte, den herauszuziehen ihm glückte. Zwischen dem Zeitpunkt des Falls und dem des Herausziehens mochte wohl eine Viertelstunde verstrichen seyn. Er war nun kalt anzufühlen. Sein Gewicht betrug sieben Kilogrammen. Er war in senkrechter Richtung bis zu einem Meter Tiefe in den thonigen Boden eingedrungen und dort durch eine darunter liegende feuchte Sandschicht aufgehalten. Die trichterförmige Gestalt des Loches schien von der Gewalt herzurühren, mit welcher der in den Boden eindringende Stein den Letten herausgetrieben hatte, da dieser rings um das Loch weit fortgeschleudert war.

Drei Tage später zog man aus einem Graben, drei Kilometer westlich von dem obigen Ort, einen zweiten Stein hervor, 2,7 Kilogrm. an Gewicht, den man am 2. Juni ebenfalls im Moment der Explosion hatte fallen sehen.

Die beiden Steine besitzen alle unterscheidende Kennzeichen der gewöhnlichen Meteorsteine, wie die zu *l'Aigle*, *Stannern* u. s. w. gefallenen. Sie sind von unregelmäfsig polyëdrischer Gestalt mit abgerundeten Kanten. Die Flächen sind runzlich und bieten mehre Eindrücke dar, wie von den Fingern gemacht. Die ganze Oberfläche ist mit einer matt schwarzen Kruste überzogen, in welcher man einige leichte Risse bemerkt. An Stellen, wo diese Kruste verletzt ist, gewahrt man eine innere grauliche Substanz, die mit glänzenden Theilchen von Meteoreisen durchsetzt ist.

Bei dieser Gelegenheit erlaube ich mir, Ihnen von

einem andern Meteorsteinfall zu berichten, welcher vor drei Jahren in unserem Lande stattfand, dessen aber damals nicht in den wissenschaftlichen Zeitschriften erwähnt worden ist. Es scheint mir wichtig, alle Ereignisse dieser Art möglichst zu sammeln, um die Frage zu entscheiden, ob sie eine Art von Periodicität darbieten.

Am 12. Juni 1840, zwischen 10 und 11 Uhr morgens, bei ganz heiterem Himmel und starkem Sonnenschein, hörten einige Bauern aus der Gemeinde *Uden*, Provinz Nord-Brabant, plötzlich ein eigenthümliches Geräusch von wachsender Stärke, welches nach einigen Secunden mit einer starken Detonation endigte. In demselben Augenblick sahen sie auf einem Fuſssteig neben sich den Sand aufsteigen. Nachdem sie sich von ihrem ersten Schreck erholt, näherten sie sich diesem Ort, und fanden in der Mitte einer kreisrunden Aushöhlung ein Loch, in welches ein Stein bis zu einer Tiefe von 15 Centimeter eingedrungen war. Dieser Stein, der 0,71 Kilogrm. wog, war so heiſs, daſs sie ihn nur mit Mühe in der Hand halten konnten, ohne sich nicht zu verbrennen. Eine spätere Untersuchung hat den meteorischen Ursprung desselben auſser Zweifel gesetzt. Er befindet sich gegenwärtig, nebst einer authentischen Declaration der Zeugen, im Museo der Provinzial-Gesellschaft der Wissenschaften zu *Herzogenbusch*.

XV. *Quecksilber-Alluvionen in Portugal.*

In einem längeren Artikel aus Lissabon, den die auſserordentliche Beilage der *Allgemeinen Zeitung*, No. 132, dieses Jahres mittheilt, und der mit einer Klage über den vernachlässigten Zustand des Bergbaus in Portugal beginnt, findet sich folgende bemerkenswerthe, in unseren

mineralogischen Handbüchern nicht anzutreffende Nachricht.

— Gegenwärtig ist nun wieder eine bergmännische Unternehmung, auf *Quecksilber*, entstanden, welches schon seit mehr als 150 Jahren entdeckt, auch einige Mal in Betrieb kam, aber immer wieder aufgegeben wurde, weil es die Betriebskosten nicht deckte. Jetzt haben zwei Franzosen, welche eine nun aufgelöste Actiencompagnie für eine Bleimine hatte kommen lassen, sie wieder aufgenommen und sich die Concession vom Gouvernement erwirkt. Ihre Bekanntmachungen darüber sind so vortheilhaft, der Calcül der Millionen Centner Quecksilber, die gewonnen werden können, so einladend, dafs es nicht an Actionären fehlte, die das nöthige Geld hergaben. Selbst Oberst v. Eschwege, der vom Gouvernement beauftragt war, diesen Quecksilberdistrict zu untersuchen, und die Demarcationslinien desselben zu bestimmen, die ihm längst bekannt waren, bestätigt diese grofse Verbreitung des Quecksilbers in flüssiger Gestalt als eine der ausgezeichnetsten geognostischen Merkwürdigkeiten. Es ist diefs das ganze Terrain diefs- und jenseits des Tajo von Lissabon, welches sich nicht viel über 150 Fufs über das Meer erhebt, mehre 100 Fufs unter den Wasserspiegel niedersenkt, und aus den verschiedenartigsten Thon, Sand, Geröllen-, Austern- und Muschellagern zusammengesetzt, also ein Product von Sedimenten der Wassererzeugungen ist, die durch mechanische Absetzungen unter dem Wasser entstanden. So wie man nun in diesen tertiären Niederschlägen fast allenthalben Spuren von Gold findet, die an der Seeküste durch das fortwährende Spiel der Wellen mehr concentrirt werden, indem die Wellen jene Niederschläge einer natürlichen Wäsche unterwerfen, so dafs darauf Goldwäschereien betrieben wurden, so findet sich denn auch in diesen Lagern das Quecksilber in kleinen Kügelchen selbst bis auf die Spitzen der Hügel vertheilt; unterhalb des

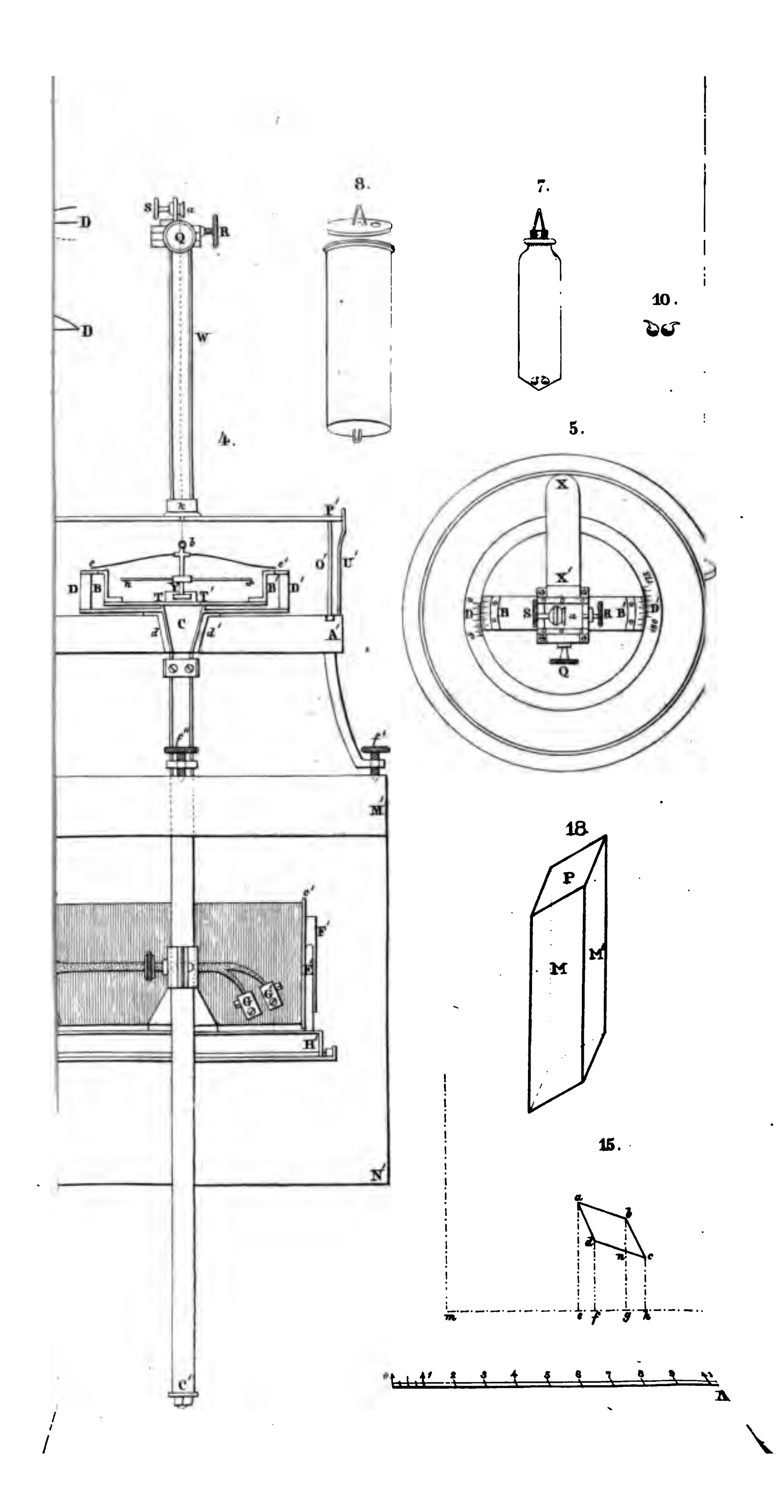
Wasserspiegels auf 15 bis 20 Fuſs Tiefe ist es aber in gröſserer Menge vertheilt, so daſs sich zuweilen in einem Kubikfuſs losen Sandes 1 Loth Quecksilber vorfindet. Der Quecksilberreichthum ist also vorhanden, eben so wie der Goldreichthum, wenn man nur alle die kleinen Körnchen zusammenlesen könnte; aber eben dieses Zusammenbringen ist die Aufgabe. — Wie kommt dieſs Quecksilber, in solcher Menge und durch alle Schichten vertheilt, in diese diluvialische Ablagerungen? In Portugal giebt es viele goldhaltige Gebirge, fast alle Fluſsbette sind goldhaltig, der Tajo bringt täglich Gold herbei; aber in Portugal, und auch in Spanien, in den Gegenden, wo der Tajo entspringt und seine Zuflüsse hat, kennt man keine Quecksilberniederlagen. —

XVI. *Mittlere Windgeschwindigkeiten zu Plymouth.*

Mittelst Whewell's Anemometer (dessen Einrichtung wir nächstens mittheilen werden) hat Hr. Snow Harris die Geschwindigkeiten des Windes vom April 1841 bis April 1842 täglich zu Plymouth beobachtet, und aus den innerhalb je 24 Stunden erhaltenen Werthen folgende Mittel abgeleitet. Die Zahlen bedeuten engl. Fuſs in der Secunde:

April	13,0	October	15,29
Mai	11,6	November	14,96
Juni	10,9	December	12,54
Juli	9,0	Januar	12,76
August	12,87	Februar	13,97
September	15,42	März	14,63

Das Hauptmittel ist 13,16 engl. Fuſs in der Secunde oder 9 engl. Meilen in der Stunde. Die mittlere Windesrichtung geht von SSW. nach NNO. (*Report of the twelfth Meeting of the british Associat. f. the advanc. of science, held at Manchester in June* 1842, *p.* 33).



4.
8.
7.
10.
5.
18
15.

1843. ANNALEN №. 7.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND LIX.

I. *Ueber die Pyroëlektricität der Mineralien; von P. Riefs und Gustav Rose.*

(Auszug einer in der Academie der Wissenschaften am 6. April 1843 vorgelesenen Abhandlung.)

Einleitung. Pyroëlektricität [1]) und Untersuchung derselben.

Ein Krystall ist pyroëlektrisch, wenn er während einer Aenderung seiner Temperatur die beiden Elektricitätsarten an bestimmten Stellen hervortreten läfst. Je zwei solcher entgegengesetzt elektrischen Stellen nennt man Pole, und eine Linie, welche zwei Pole verbindet, elektrische Axe des Krystalls. An jedem der beiden Pole einer Axe treten successiv beide Elektricitäten auf, indem nämlich ein Pol, der erwärmt die eine Elektricitätsart zeigt, bei constanter Temperatur unelektrisch ist und bei dem Erkalten die entgegengesetzte Elektricität frei werden läfst. Hierdurch bietet sich eine bequeme, leicht fafsliche Bezeichnung der Pole dar, durch welche die Art der Elektricität bei einer Temperaturänderung im Allgemeinen unzweideutig ausgedrückt wird. Wir wollen *analog elektrischen Pol* den Pol nennen, an welchem das algebraische Zeichen des Temperaturzuwachses dem Zeichen der dadurch erregten Elektricität entspricht, *antilog elektrischen*

1) Wir haben diese von Brewster vorgeschlagene Bezeichnung gewählt, weil die sonst gebräuchliche und passendere (Thermoëlektricität) auch für eine Klasse von Erscheinungen gebraucht wird, bei welchen das Elektroscop keine Anwendung findet. Das Wort Krystallelektricität, nach Schweigger, anzuwenden, haben wir angestanden, weil die Krystalle auch durch Reibung, Druck, Spaltung elektrisch werden, und daher immer hinzuzusetzen wäre, dafs die Erregung durch Wärme gemeint sey.

Pol denjenigen, an welchem sich diese Zeichen widersprechen. Der analoge Pol eines Krystalles wird also durch Erwärmung positiv, durch Erkaltung negativ elektrisch, der antiloge Pol hingegen durch Erwärmung negativ, durch Erkaltung positiv elektrisch.

Die hier folgende Untersuchung der Pyroëlektricität wurde an einem Behrens'schen Elektroscop mit trockner Säule nach Fechner's Einrichtung [1]) angestellt. Es war aber nöthig, dem Instrumente einige Ansatzstücke zu geben, von denen das wesentlichste Stück die Schliefsung der Säule und die an beiden Polen gleichzeitige Oeffnung derselben bewirkte. In der Abhandlung sind die Versuche umständlich angegeben, durch die man sich vor Anwendung des Instruments jedesmal von der Tauglichkeit desselben zu überzeugen hat.

Der zu prüfende Krystall wurde unmittelbar an den Stift des Elektroscops angelegt, der sich hierzu mit einem abgestumpften Kegel endigte. Hierbei kann folgende Täuschung stattfinden. Viele Krystalle, wie Axinit, Topas, Bergkrystall, werden sehr leicht durch Reibung elektrisch. Hat man einen solchen Krystall nicht vorsichtig genug an den Stift angelegt, so erhält man zuerst Anzeige von negativer Elektricität, die dem geriebenen Messing zugehört; da man nun vor dem folgenden Anlegen den Stift ableitend berührt, so kommt bei dem folgenden Versuche die ebenfalls durch Reibung entstandene positive Elektricität des Krystalls zur Anzeige.

Um die Pyroëlektricität bei Abkühlung zu untersuchen, wurde der Krystall in einem Schrotbade erhitzt. Das Bleischrot (feinster Sorte) befand sich in einem Porzellantiegel und war mit einer guten Ableitung verbunden. Alle bei der Erhitzung auf dem Krystalle erzeugte Elektricität wurde hierdurch abgeleitet, wie auch die Elektricität, welche durch Reibung des Schrotes gegen den Krystall bei dem Einlegen desselben entstanden war. Durch

1) Annalen Bd. XLI S. 230.

vorsichtiges Herausheben des Krystalles aus dem Schrote gelingt es, ihn fast ganz frei von fremder Elektricität zu erhalten; wo indeſs diese Elektricität gefürchtet wurde, beseitigte man dieselbe augenblicklich, indem man den Krystall schnell durch die Spitze einer Spiritusflamme hindurchführte. Das Bestreichen mit der Flamme ist überhaupt das wirksamste Mittel, einen Isolator von Elektricität zu reinigen, und ist häufig von uns angewendet worden, um die nach längerer Zeit der Erkaltung auf einem Krystalle zu stark angehäufte Elektricität augenblicklich zu entfernen [1]).

Der Krystall blieb, je nach seiner Masse, eine längere oder kürzere Zeit in dem Tiegel, um die Temperatur anzunehmen, die ein mit seiner Kugel in das Schrot versenktes Thermometer angab.

Da die Erwärmung eines der Untersuchung zugänglichen Krystalles niemals so gleichförmig seyn kann, als die Erkaltung desselben, so wurden die meisten elektrischen Bestimmungen während der Erkaltung gemacht. Zur Controle dieser Bestimmungen wurde aber auch an einzelnen Krystallen die Elektricität während der Erwärmung untersucht, und zwar auf die einfache und bequeme Weise, daſs ein Ende des Krystalles in einer Spiritusflamme erhitzt, und das andere, also kalte Ende an das Elektrometer angelegt wurde. Man erhielt dann die Elektricität des angelegten Endes des Krystalles bei der Erwärmung, und diese ging nach längerer oder kürzerer Zeit durch Null in die entgegengesetzte Elektricität über, die der Erkaltung zugehörte. Hatte der Krystall mehr als Zolleslänge, so wurde nicht das Ende, sondern ein Stück desselben erhitzt, das der untersuchten Stelle näher lag. Diese Methode gelang selbst bei ganz kleinen und dün-

1) Dieſs Mittel beruht auf der bekannten, von Volta entdeckten, einsaugenden Kraft der Flamme; es ist so wirksam, daſs durch dasselbe eine heftig geriebene Siegellackstange augenblicklich vollkommen unelektrisch wurde, was in keiner andern Weise bewirkt werden konnte.

nen Krystallen, wo aber die Elektricität der Erwärmung nur kurze Zeit anhielt. Bei Krystallen von einiger Masse ist es leicht, die Elektricität bei Erwärmung, wie die bei Erkaltung während mehrerer Minuten zu beobachten. Zum Aufsuchen von elektrischen Polen eignet sich diese Untersuchungsart nicht, wohl aber, um die Elektricität eines schon bestimmten Pols zu verificiren. Sie hat selbst bei Borazitwürfeln von kaum einer Linie Seite ganz unzweideutige Resultate gegeben. Da sich nirgends eine Ausnahme von dem Gesetze fand, dafs entgegengesetzte Temperaturwechsel entgegengesetzte Elektricität an den Krystallen erzeugen, so ist nur in besondern Fällen angegeben, dafs der Krystall auch bei Erwärmung untersucht worden ist.

Die Untersuchung, deren Resultate hier mitgetheilt werden, hatte den Zweck, das Brewstersche Verzeichnifs und einige neuere Angaben über die Pyroëlektricität zu prüfen, dann auch die Lage der elektrischen Axen bei einigen Krystallen zu bestimmen. Hierbei ist Folgendes zu bemerken. Negativen Resultaten pyroëlektrischer Versuche kann nur ein temporärer Werth beigelegt werden. Bei den anerkannt pyroëlektrischen Krystallen wird häufig bemerkt, dafs schon bei einer geringen Anzahl von Exemplaren sich grofse Unterschiede in der Stärke der erregten Elektricität zeigen, eine Verschiedenheit, die auch im Verhalten der Krystalle gegen das Licht stattfindet; es kann daher geschehen, dafs Krystallgattungen später pyroëlektrisch gefunden werden, von welchen hier Exemplare als nicht elektrisch aufgeführt werden. Ferner schien es uns für den Unterricht gerathen, in der Hauptrubrik nur solche Krystalle aufzuführen, bei welchen die Pyroëlektricität und ihre Vertheilung sich leicht und sicher wiederfinden liefs, und in eine zweite Rubrik die Krystalle zu bringen, die zwar pyroëlektrisch sind, deren elektrische Axen aber nicht angegeben werden konnten. — Was die Bestimmung der elektrischen

Axen betrifft, so kann diese nicht durch elektrische Versuche allein gegeben werden, sondern bedarf immer der krystallographischen Begründung. Die Elektricität häuft sich stets an Kanten und Ecken auch des besten Isolators an und wird hier der Prüfung am zugänglichsten. Was die Untersuchung als die am stärksten elektrische Stelle des Krystalls angiebt, ist oft nur eine der elektrischen Anhäufung günstige Stelle, die dem wirklichen Pole nahe liegt. Zu diesem Irrthume führt die Prüfung am Elektrometer besonders bei den schwach elektrischen Krystallen, wo die Elektricität der Anhäufung bedarf, um merklich zu werden. Die elektrische Prüfung giebt daher dann nur Polgegenden an, und selbst diese, die doch immer einen Bezug zu der Gestaltung des Krystalles haben, nicht immer mit genügender Bestimmtheit. Die meisten Krystalle sind mehr oder weniger zufällig verletzt, sie haben Gruben und Sprünge, und gewähren so der Elektricität Stellen der Anhäufung, die bei dem intakten Exemplare fehlen. Es ist klar, dafs hierdurch die Polgegenden selbst verrückt werden können, und dafs nur durch eine grofse Zahl von Versuchen an verschiedenen Exemplaren eine genaue Bestimmung derselben möglich ist.

Hat der Beobachter bei den feineren Bestimmungen der Pyroëlektricität stets die so wandelbaren Erscheinungen der elektrischen Anhäufung zu beachten, so hat er sich endlich noch vor den Täuschungen zu bewahren, die ihm die verwickelten Erscheinungen der Wärmebewegung selbst darbieten. Diese Fehlerquelle, zuletzt genannt, ist nicht die unerheblichste, und mufs dazu bewegen, die Erhitzung und Erkaltung der Krystalle auf eine möglichst gleichförmige und einfache Weise zu bewirken.

A. Pyroëlektrische Krystalle.

a. Terminal-polarische.

1. Turmalin.

Der Turmalin hat eine elektrische Axe, die mit der

krystallographischen Axe seines sechsseitigen Prisma zusammenfällt. Nach einer früheren ausführlichen Untersuchung von G. Rose [1]) hat man, um unmittelbar aus der Krystallform die Lage der elektrischen Pole zu erkennen, nur das die Krystallform des Turmalins so auszeichnende dreiseitige Prisma, welches der Hälftflächner des zweiten sechsseitigen Prisma ist, und die Lage des Hauptrhomboëders gegen dasselbe zu beachten. Das Ende, an welchem die Flächen des Hauptrhomboëders auf den Kanten des dreiseitigen Prisma aufgesetzt erscheinen, enthält den *antilog elektrischen Pol* [2]), das, an welchem sie auf den Flächen des dreiseitigen Prisma aufgesetzt erscheinen [3]), den *analog* elektrischen Pol.

In der Regel bleibt die Bestimmung der Pole nicht zweifelhaft; das dreiseitige Prisma wie auch das Hauptrhomboëder fehlen selten, und wo das letztere nicht da ist, läfst sich seine Lage meistentheils nach den übrigen vorkommenden Endflächen beurtheilen. Zuweilen finden sich aber noch die Flächen des andern dreiseitigen Prisma, welches das gewöhnlich vorkommende zum zweiten sechsseitigen Prisma ergänzt; auch dann kann man noch meistentheils die Flächen des gewöhnlichen dreiseitigen Prisma daran erkennen, dafs sie theils gröfser sind als die des andern, theils noch mit der Hälfte der Flächen eines zwölfseitigen Prisma ($\frac{s}{2}$ in den citirten Zeichnungen, *h* bei Haüy) vorkommen. Aber diese finden sich doch nicht immer, und kommen bei einer Varietät, die wir jetzt beobachtet haben, auch vollständig, also an beiden dreiseitigen Prismen vor; und in Rücksicht der erstern Flächen kommen nicht allein einzelne Fälle vor, wo die Flächen des ungewöhnlichen Prisma gröfser sind, wie über-

1) Abhandl. d. Berl. Acad. d. Wissensch. f. 1838 S. 215, und Poggendorff's Ann. Bd. XXXIX S. 285.

2) In den den citirten Abhandlungen beigefügten Zeichnungen das obere oder das Ende *B*.

3) In jenen Zeichnungen das untere oder das Ende *A*.

haupt die verschiedene Ausdehnung der Flächen gröfseren Zufälligkeiten unterworfen ist, bei einigen Varietäten sind auch regelmäfsig die ungewöhnlichen Flächen gröfser als die gewöhnlichen.

Diefs findet z. B. bei den Krystallen von Bovey Tracy in Devonshire und vom Sonnenberg bei Andreasberg Statt, die beide nur sehr schwach elektrisch werden, so dafs bei den ersteren in der angeführten Abhandlung die Art der Elektricität der verschiedenen Pole gar nicht bestimmt wurde. In beiden Varietäten finden sich an einem Ende die Flächen des ersten spitzern und des Hauptrhomboëders, am andern die Flächen des ersten stumpfern und des Hauptrhomboëders, die erstere glänzend, die letztere bei den Krystallen vom Sonnenberg matt, und bei denen von Bovey so stark nach den schiefen Diagonalen gestreift, dafs die Flächen ganz drusig erscheinen und oft gar nicht bestimmbar sind; aufserdem aber beide dreiseitige Prismen. Bei unsern jetzigen Versuchen erkannten wir das erstere Ende, an welchem sich die Flächen des Haupt- und ersten spitzeren Rhomboëders finden, für den antilogen Pol, das Ende, an welchem sich die Flächen des Haupt- und ersten stumpferen Rhomboëders finden, für den analogen Pol, obgleich in beiden Fällen die Flächen des gewöhnlichen dreiseitigen Prisma meistentheils kleiner sind als die des ungewöhnlichen Prisma, und auch öfter gänzlich fehlen [1]). Wenn die Krystalle sich aber hierdurch vor den übrigen beobachteten Varietäten des Turmalins auszeichnen, so erscheinen sie nun doch darin wieder in Uebereinstimmung mit diesen, dafs sich die Combination des Haupt- und ersten spitzeren Rhomboëders am antilogen und die des Haupt- und ersten stumpferen Rhomboëders am ana-

1) Hiernach sind die Angaben in den angeführten Abhandlungen, Abhandl. d. Academ. S. 226 u. S. 224, und Poggendorff's Annalen S. 297 zu berichtigen, und die Stellung der Turmaline dieser beiden Varietäten ist [illegible].

logen Pol findet; und man würde berechtigt seyn, auch nach dem Vorkommen des ersten spitzeren und des ersten stumpferen Rhomboëders die Pole zu bestimmen, und den Pol, wo sich jenes findet, für den antilogen, den, wo sich dieses findet, für den analogen zu halten, wenn nicht doch zuweilen die Flächen des ersten spitzeren Rhomboëders auch an dem analogen Pol vorkämen, wie bei den Krystallen von Krageröe (Abhdl. d. Acad. Fig. 7), und sich die Flächen des ersten stumpferen Rhomboëders auch an dem antilogen Pole fänden, wie bei den weiter unten zu beschreibenden Krystallen von Gouverneur in New-York.

Von den in der Abhandlung noch beschriebenen Varietäten des Turmalins folgt hier nur der in vieler Beziehung so ausgezeichnete Turmalin von Gouverneur in New-York, Taf. IV Fig. 11 u. 12. Er findet sich hier in körnigem Kalkspath mit Tremolit und Quarz eingewachsen. Die Krystalle sind von verschiedener Gröfse, einen Zoll bis nur einige Linien grofs und verhältnifsmäfsig dick, von einer beim Turmalin sonst nirgends beobachteten zimmtbraunen Farbe und nur an den Kanten durchscheinend. Sie sind an beiden Enden auskrystallisirt und durch die grofse Menge zum Theil ganz neuer Flächen ausgezeichnet, wodurch diese Varietät alle übrigen bekannten Varietäten so überragt, dafs durch sie der Turmalin, der bisher durch seinen Reichthum an einfachen Formen keinesweges ausgezeichnet war, den formenreichsten Mineralien mit zugezählt werden mufs. Indessen sind die Krystalle sehr brüchig, so dafs es schwer hält, sie aus dem Muttergestein ohne zu zerbrechen herauszulösen.

Unter den Seiten herrscht ein dreiseitiges Prisma vor; aufser diesem finden sich noch die Flächen des zweiten sechsseitigen Prisma, und untergeordnet das andere dreiseitige Prisma, das zwölfseitige Prisma *h* ($\frac{a}{2}$ der früheren Zeichnungen), welches hier vollzählig sowohl neben den Flächen des gröfseren als des kleineren dreiseitigen Prisma

vorkommt und der Hälftflächner eines anderen zwölfseitigen Prisma l neben den Flächen des gröſseren dreiseitigen Prisma. Die Flächen dieses letzteren Prisma sind immer stark vertikal gestreift, die übrigen Seitenflächen glatt.

An dem einen Ende, Taf. IV Fig. 11 u. 12[a], finden sich herrschend die Flächen des Hauptrhomboëders R, die hier auf den breiten Flächen des dreiseitigen Prisma aufgesetzt sind, ferner das erste spitzere Rhomboëder $2r'$, das Skalenoëder 5; untergeordnet die Flächen des ersten stumpferen Rhomboëders $\frac{1}{2}r'$, des Skalenoëders x ($\underline{2}$ der früheren Zeichnungen), das zweite spitzere Rhomboëder $4r$, ein neues Rhomboëder $5r'$, und ein neues Skalenoëder υ.

An dem andern Ende, Taf. IV Fig. 12[b], finden sich die Flächen des Hauptrhomboëders R, die auf den Flächen des schmalen dreiseitigen Prisma aufgesetzt sind [1]), das erste spitzere $2r'$ und das Skalenoëder 3; untergeordnet ein neues Skalenoëder 2, das erste stumpfere Rhomboëder $\frac{1}{2}r'$ und die gerade Endfläche c. Die Flächen an beiden Enden sind glatt und glänzend.

Es kommen demnach an dieser einzigen Varietät nicht allein fast alle Flächen vor, die sonst bei dem Turmalin beobachtet sind, sondern auch mehrere neue Flächen, nämlich die

des Rhomboëders $5r'$ $=(\frac{1}{5}a':\frac{1}{5}a':\infty a:c)$
des Hälftflächners des
zwölfseitigen Prisma l $=(a:\frac{2}{7}a:\frac{2}{5}a:\infty c)$
des Skalenoëders 2 $=(\frac{2}{3}a:\frac{1}{2}a:2a:c)$
des Skalenoëders υ $=(\frac{1}{3}a:\frac{1}{4}a:a:c)$ [2]).

Legt man die von Haüy beim Turmalin angenommenen Winkel zum Grunde, so beträgt die Neigung

1) Letztere sind in den Zeichnungen fortgelassen.

2) Die ausführlichen Zeichen dieser beiden Skalenoëder sind:

$$2 = \left|\begin{array}{c} c \\ \hline \frac{2}{3}a : \frac{1}{2}a : 2a \\ 2s : \frac{4}{7}s : \frac{4}{5}s \\ \hline \end{array}\right| \text{ und } \upsilon = \left|\begin{array}{c} c \\ \hline \frac{1}{3}a : \frac{1}{4}a : a \\ s : \frac{2}{7}s : \frac{2}{5}s \\ \hline \end{array}\right|$$

von $5r':g'$	$=158^\circ$	$43'$
- $5r':2r'$	$=157$	1
- $g:l$	$=163$	54
- $2:a$	$=130$	43
- $2:R$	$=162$	34
- $v:a$	$=147$	42
- $v:2r'$	$=160$	38

Die Krystalle werden sehr stark elektrisch, aber das Ende, bei welchem die Flächen auf dem breiteren dreiseitigen Prisma aufgesetzt sind, ist der antiloge Pol, das andere der analoge Pol. Die Krystalle machen daher wie die vom Sonnenberge und von Bovey eine Ausnahme von der Regel, indem hier das ungewöhnliche dreiseitige Prisma gröfser als das gewöhnliche ist [1]).

2. Kieselzinkerz.

Die Krystalle des Kieselzinkerzes sind 1- und 1axig. Sie finden sich zuweilen in ziemlich verwickelten Combinationen, die zum Theil von Mohs [2]) beschrieben sind; da wir aber aufser diesen noch mehrere andere beobachtet haben, so wollen wir die sämmtlichen beobachteten einfachen Formen zuerst aufführen:

I. Einzelne Flächen.

$b=(\infty a:b:\infty c)$

$c=(\infty a:\infty b:c)$

$a=(a:\infty b:\infty c)$*

1) Nach diesen Erfahrungen möchte es doch wohl wahrscheinlich seyn, dafs auch das ungewöhnliche dreiseitige Prisma ohne das gewöhnliche vorkommen kann, und dafs daher die in der oben angeführten Abhandlung (Abh. der Akad. S. 244 Fig. 18, und Poggendorff's Ann. S. 317 Fig. 20) beschriebene Varietät von Penig zweckmäfsiger anzusehen ist als eine Combination des Hauptrhomboëders mit dem ungewöhnlichen dreiseitigen Prisma g, als, wie dort angenommen, des Gegenrhomboëders r mit dem gewöhnlichen Prisma g'. Auch haben wir ohne Zweideutigkeit das Gegenrhomboëder nie beobachtet; wenngleich Haüy es so (z. B. mit dem Hauptrhomboëder) beschreibt.

2) Leichtfafsliche Anfangsgründe der Naturgeschichte des Mineralreichs, 2. Ausg. Th. II S. 129.

II. Rhombische Prismen.

a. vertikale Prismen.

$g = (a : b : \infty c)$

$\frac{1}{3}g = (a : \frac{1}{3}b : \infty c)$*

$\frac{1}{5}g = (a : \frac{1}{5}b : \infty c)$*

b. horizontale Prismen.

α. Querprismen.

$d = (a : \infty b : c)$

$3d = (\frac{1}{3}a : \infty b : c)$

β. Längsprismen.

$\frac{1}{2}f = (\infty a : 2b : c)$*

$f = (\infty a : b : c)$

$2f = (\infty a : \frac{1}{2}b : c)$

$3f = (\infty a : \frac{1}{3}b : c)$

$5f = (\infty a : \frac{1}{5}b : c)$*

$7f = (\infty a : \frac{1}{7}b : c)$*

III. Rhombenoctaëder.

$s = (a : \frac{1}{2}b : c)$

$z = (\frac{1}{2}a : b : c)$

$x = (a : \frac{1}{4}b : c)$*

$n = (\frac{1}{4}a : \frac{1}{3}b : c)$* [1])

Die mit einem Stern bezeichneten Flächen sind bis jetzt noch nicht beschrieben, dagegen führt Mohs noch eine einfache Form an, die wir nicht beobachtet haben, und deren Formel bei unserer Grundform $(\frac{1}{3}a : \frac{1}{2}b : c)$

1) Das Rhombenoctaëder $(a : b : c)$, von welchem wir als Grundform ausgegangen sind, ist demnach unter den vorkommenden Formen noch nicht beobachtet worden, dennoch haben wir diese Form als Grundform gewählt, da sie in den einfachsten Beziehungen zu den Prismen g und d steht, die durch die ihnen parallel gehende deutliche Spaltbarkeit eine besondere Berücksichtigung verdienen, und weil bei dieser Annahme auch die Formeln für die übrigen Formen am einfachsten werden. Mohs nahm zur Grundform das Rhombenoctaëder s an, das allerdings unter den vorhandenen Rhombenoctaëdern am häufigsten und an dem selten zu beobachtenden unteren Ende in der Regel allein vorkommt, das aber jene anderen Vorzüge nicht hat, daher wir uns für das erstere bestimmt haben.

seyn würde. Geht man von den Winkelangaben von Mohs aus, mit denen die von uns angestellten zwar nicht völlig übereinstimmen, indessen doch nicht bedeutend abweichen, so beträgt die Neigung:

von	$\frac{1}{3}g$	gegen	b	156°	56′
-	$\frac{1}{5}g$	-	b	165	40
-	$\frac{1}{2}f$	-	b	103	34
-	$5f$	-	b	157	30
-	$7f$	-	b	163	31
-	x	-	b	148	42
-	x	-	s	160	$43\frac{1}{2}$
-	n	-	n (über $3f$)	71	1

Die Lage dieser Flächen und den Parallelismus der Kanten ersieht man aus den Figuren.

Die Krystalle des Kieselzinkerzes sind durch die so auffallend verschiedene Ausbildung der beiden Enden bemerkenswerth, die aber doch nur äufserst selten zu sehen ist, da die Krystalle gewöhnlich mit einem und zwar stets mit demselben Ende aufgewachsen sind [1]). Haüy erwähnt dieser verschiedenen Ausbildung der beiden Enden nicht; er beschreibt die Krystalle als an beiden Enden gleich ausgebildet, und hat daher wahrscheinlich an beiden Enden ausgebildete Krystalle nicht gesehen. Der erste, welcher dergleichen beobachtete, war Mohs; er sah sie an den Krystallen vom Altenberg bei Achen, wir beobachteten sie noch an den Krystallen von Bleiberg und Nertschinsk.

1) Kieselzinkerz vom Altenberg bei Achen. Die gewöhnlich vorkommenden Krystalle haben die Form wie Taf. IV Fig. 1 u. 2. Sie sind etwa einige Linien breit, mit dem unteren Ende aufgewachsen, und die oberen Enden, an welchen $3d$ und $3f$ vorherrschen, sitzen dicht neben einander gedrängt; in seltenen Fällen sind noch Theile der Seitenflächen zu sehen. Taf. IV Fig. 3 und 4

1) Die Krystalle kommen auch häufig excentrisch zusammengruppirt vor, aber auch hier sind stets die freien Enden dieselben.

kommen in kleineren und einzelner stehenden Krystallen vor, und an ihnen sind auch schon öfter am unteren Ende, wenngleich sie mit diesem aufgewachsen sind, die Flächen *s* sichtbar. In sehr seltenen Fällen kommen die Krystalle auch in einem eisenschüssigen Thone liegend, um und um ausgebildet, vor. Die, welche wir gesehen haben, sind nur 1 bis 2 Linien lang, und an ihnen herrscht an dem einen Ende die gerade Endfläche sehr vor [1]).

Die Flächen *s*, die an dem unteren Ende herrschen, kommen an dem oberen auch vor, wo sie aber in anderen Combinationen ganz anders erscheinen. Sämmtliche Flächen sind durch den Parallelismus ihrer Kanten bestimmbar; die Kanten zwischen *d* und *f*, zwischen 3*d* und *s* und zwischen *n* und 7*f* bilden in der horizontalen Projection, Taf. IV Fig. 3[b], eine gerade Linie.

Die gerade Endfläche ist, wo sie vorherrscht, rundlich, *b* ist gewöhnlich vertikal gestreift, die unteren Flächen *s* sind bei den aufgewachsenen Krystallen ganz drusig, bei den um und um ausgebildeten glatt; die übrigen Flächen sind in der Regel glatt und glänzend und zu genauen Messungen oft recht gut geeignet.

Bemerkenswerth sind die Zwillingskrystalle, Tafel IV Fig. 5, die bei dieser Varietät vorkommen [2]). Die Individuen bilden niedrige Prismen, die an dem einen, oberen, Ende hauptsächlich mit der geraden Endfläche, die hier sehr vorherrscht, an dem anderen, unteren, mit den Flächen *s*, die sehr rauh erscheinen, begränzt sind. Mit diesen Enden sind die Krystalle verbunden, die gemeinschaftliche Ebene ist der geraden Endfläche parallel, und die Flächen *b* beider Individuen fallen in eine Ebene. Bei allen Zwillingskrystallen, die wir beobachteten, sind die Flächen *s* der beiden Individuen an den verbundenen Enden noch deutlich sichtbar; rückten die Krystalle

1) Einen solchen Krystall verdankt G. Rose Hrn. Bergrath Haidinger.

2) Eine kleine Druse mit solchen Krystallen erhielt schon vor längerer Zeit G. Rose in Bonn unter dem Namen Hopëit.

seyn würde. Geht man von den Winkelangaben von Mohs aus, mit denen die von uns angestellten zwar nicht völlig übereinstimmen, indessen doch nicht bedeutend abweichen, so beträgt die Neigung:

von	$\frac{1}{3}g$	gegen	b	156°	56′
-	$\frac{1}{5}g$	-	b	165	40
-	$\frac{1}{2}f$	-	b	103	34
-	$5f$	-	b	157	30
-	$7f$	-	b	163	31
-	x	-	b	148	42
-	x	-	s	160	$43\frac{1}{2}$
-	n	-	n (über $3f$)	71	1

Die Lage dieser Flächen und den Parallelismus der Kanten ersieht man aus den Figuren.

Die Krystalle des Kieselzinkerzes sind durch die so auffallend verschiedene Ausbildung der beiden Enden bemerkenswerth, die aber doch nur äufserst selten zu sehen ist, da die Krystalle gewöhnlich mit einem und zwar stets mit demselben Ende aufgewachsen sind [1]). Haüy erwähnt dieser verschiedenen Ausbildung der beiden Enden nicht; er beschreibt die Krystalle als an beiden Enden gleich ausgebildet, und hat daher wahrscheinlich an beiden Enden ausgebildete Krystalle nicht gesehen. Der erste, welcher dergleichen beobachtete, war Mohs; er sah sie an den Krystallen vom Altenberg bei Achen, wir beobachteten sie noch an den Krystallen von Bleiberg und Nertschinsk.

1) Kieselzinkerz vom Altenberg bei Achen. Die gewöhnlich vorkommenden Krystalle haben die Form wie Taf. IV Fig. 1 u. 2. Sie sind etwa einige Linien breit, mit dem unteren Ende aufgewachsen, und die oberen Enden, an welchen $3d$ und $3f$ vorherrschen, sitzen dicht neben einander gedrängt; in seltenen Fällen sind noch Theile der Seitenflächen zu sehen. Taf. IV Fig. 3 und 4

1) Die Krystalle kommen auch häufig excentrisch zusammengruppirt vor. aber auch hier sind stets die freien Enden dieselben.

kommen in kleineren und einzelner stehenden Krystallen vor, und an ihnen sind auch schon öfter am unteren Ende, wenngleich sie mit diesem aufgewachsen sind, die Flächen *s* sichtbar. In sehr seltenen Fällen kommen die Krystalle auch in einem eisenschüssigen Thone liegend, um und um ausgebildet, vor. Die, welche wir gesehen haben, sind nur 1 bis 2 Linien lang, und an ihnen herrscht an dem einen Ende die gerade Endfläche sehr vor [1]).

Die Flächen *s*, die an dem unteren Ende herrschen, kommen an dem oberen auch vor, wo sie aber in anderen Combinationen ganz anders erscheinen. Sämmtliche Flächen sind durch den Parallelismus ihrer Kanten bestimmbar; die Kanten zwischen *d* und *f*, zwischen 3*d* und *s* und zwischen *n* und 7*f* bilden in der horizontalen Projection, Taf. IV Fig. 3[b], eine gerade Linie.

Die gerade Endfläche ist, wo sie vorherrscht, rundlich, *b* ist gewöhnlich vertikal gestreift, die unteren Flächen *s* sind bei den aufgewachsenen Krystallen ganz drusig, bei den um und um ausgebildeten glatt; die übrigen Flächen sind in der Regel glatt und glänzend und zu genauen Messungen oft recht gut geeignet.

Bemerkenswerth sind die Zwillingskrystalle, Tafel IV Fig. 5, die bei dieser Varietät vorkommen [2]). Die Individuen bilden niedrige Prismen, die an dem einen, oberen, Ende hauptsächlich mit der geraden Endfläche, die hier sehr vorherrscht, an dem anderen, unteren, mit den Flächen *s*, die sehr rauh erscheinen, begränzt sind. Mit diesen Enden sind die Krystalle verbunden, die gemeinschaftliche Ebene ist der geraden Endfläche parallel, und die Flächen *b* beider Individuen fallen in eine Ebene. Bei allen Zwillingskrystallen, die wir beobachteten, sind die Flächen *s* der beiden Individuen an den verbundenen Enden noch deutlich sichtbar; rückten die Krystalle

1) Einen solchen Krystall verdankt G. Rose Hrn. Bergrath Haidinger.

2) Eine kleine Druse mit solchen Krystallen erhielt schon vor längerer Zeit G. Rose in Bonn unter dem Namen Hopëit.

aus der Gegend von Nertschinsk Krystalle vor, an denen die Flächen *f* vorherrschen und 3*d*, zuweilen auch noch *d* untergeordnet hinzutreten. Diese Krystalle finden sich oft von bedeutender Gröfse und Dicke, an einer Druse der Königl. Sammlung, die G. Rose von Hrn. Wörth in St. Petersburg erhielt, von 1½ Zoll Länge und 1 Zoll Breite. Die gröfseren Krystalle sind auch auf den Flächen *g* gestreift, die Flächen *f* matt.

Das Kieselzinkerz ist sehr stark pyroëlektrisch. Die Krystalle wurden bis 40° erhitzt, das gewöhnlich freie, in den Zeichnungen nach oben gestellte Ende erwies sich an allen analog, das aufgewachsene antilog elektrisch. Die Zwillingskrystalle vom Altenberg sind an beiden Enden analog und in der Mitte an der Zwillingsebene antilog elektrisch.

Das Kieselzinkerz hat also eine elektrische Axe, die mit der Hauptaxe der vertikalen Prismen zusammenfällt; an dem analogen Pole herrschen die horizontalen Prismen und die Rhombenoctaëder kommen nur untergeordnet vor; an dem antilogen Pole findet sich gewöhnlich nur das Rhombenoctaëder *s*, oder es kommt mit dem Querprisma der Grundform zu einer rundlichen Fläche verflossen vor.

3. Skolezit.

Gehlen und Fuchs haben bekanntlich in einer sehr gründlichen Untersuchung [1]) die Haüy'sche Gattung Mesotyp in drei Gattungen getheilt, denen sie die Namen Natrolith, Mesolith und Skolezit gaben, und deren chemische Zusammensetzung sie durch die Formeln:

$$\dot{Na}\dddot{Si} + \dddot{Al}\dddot{Si} + 2\dot{H}$$

$$\left.\begin{matrix}\dot{Na}\\ 2\dot{Ca}\end{matrix}\right\}\dddot{Si} + \dddot{Al}\dddot{Si} + 2\tfrac{2}{3}\dot{H}$$

$$\dot{Ca}\dddot{Si} + \dddot{Al}\dddot{Si} + 3\dot{H}$$

be-

1) Schweigger's Journ. f. Chem. u. Phys. Bd. XVIII S. 1.

bezeichneten. Nach ihnen untersuchte Freismuth [1]) den Mesolith von Hauenstein in Böhmen; seine Analyse führte zu der Formel:

$$\left.\begin{array}{l}1\dot{Na}\\1\dot{Ca}\end{array}\right\}\dddot{Si}+\dddot{Al}\dddot{Si}+3\text{Ħ},$$

die sich also von der von Gehlen und Fuchs aufgestellten Formel durch ein etwas abweichendes Verhältniſs von Natron und Kalkerde, besonders aber durch einen etwas gröſseren Wassergehalt unterscheidet.

Die Krystallform ist nach Gehlen und Fuchs bei allen jenen drei Gattungen 1- und 1axig und, abgesehen von kleinen Winkelunterschieden, gleich. Sie ist nach ihnen die Combination eines Rhombenoctaëders mit einem rhombischen Prisma mit folgenden Winkeln:

	Stumpfe Seitenkante.	Stumpfe Endkante.	Scharfe Endkante.
Natrolith	91° 5′	144° 8′	143° 25′
Mesolith	91 25		
Skolezit	91 20	143 33	142 40 [2])

Mohs trennt in der ersten Ausgabe seiner Mineralogie die drei Gattungen noch nicht. Die Winkel aber, welche Haidinger in der englischen Uebersetzung derselben [3]) angiebt, beziehen sich nur auf den Natrolith aus der Auvergne und sind folgende:

Stumpfe Seitenkante.	Stumpfe Endkante.	Scharfe Endkante.
91°	143° 20′	142° 40′

Haidinger bemerkt dabei, daſs eine Varietät aus Island in Zwillingskrystallen vorkäme, und in den Winkeln, von denen er einige angiebt, von den Winkeln des Natroliths der Auvergne abwiche. Dieſs veranlaſste G. Rose, diese Krystalle einer genauen Messung zu unterwerfen, wodurch sich ergab, daſs dieselben, wiewohl in den Winkeln dem Natrolith der Auvergne sehr ähnlich,

1) a. a. O. Bd. XXV S. 425.

2) Diese Winkel sind nach den von Fuchs angegebenen berechnet.

3) Vol. II p. 236.

doch bestimmt 2- und 1gliedrig wären. Er fand die Winkel in der

stumpfen Seitenkante	($g:g$, Taf. IV Fig. 10)	91°	35′
vorderen Endkante	($o:o$, - - - - -)	144	40
hinteren -	($o':o'$, - - - - -)	144	20
unsymmetrischen	($o:o'$, - - - - -)	143	29
Neigung der Basis zur stumpferen Seitenkante		90	54

Er beobachtete ferner, dafs die Zwillingsebene parallel der Abstumpfungsfläche der stumpfen Seitenkante wäre, so dafs, wenn sie genau durch die Mitte eines Krystalls geht, an dem einen Ende sich nur die Flächen des vorderen schiefen Prisma o, an dem andern nur die Flächen des hinteren schiefen Prisma o' fänden [1]); diese wären aber nie sichtbar, weil die Krystalle mit ihnen stets aufgewachsen sind. Rücksichts ihrer chemischen Zusammensetzung enthalten die Krystalle Kalkerde und Natron; sie gehören also zum Mesolith. Ob die Krystallform des Natroliths und Skolezits mit ihnen übereinstimmt, wurde wegen Mangels an guten mefsbaren Krystallen unausgemacht gelassen.

In der zweiten von Zippe besorgten Ausgabe des zweiten Theils von Mohs Mineralogie [2]) sind die drei Gattungen von Fuchs, der Natrolith, Skolezit und Mesolith, unter den Namen des prismatischen, harmophanen und paritomen Kuphonspaths aufgeführt. Für den ersteren sind die Haidingerschen Winkel für den Natrolith der Auvergne, für den zweiten die Winkel von G. Rose für den Mesolith von Island angenommen. Der dritte umfafst nicht nur den Mesolith von Fuchs, sondern auch den Comptonit, indem sich Zippe hier hauptsächlich auf eine Beobachtung von Haidinger [3]) stützt,

1) In der beigefügten Zeichnung geht die Ebene nicht genau durch die Mitte, was auch in der Natur gewöhnlich nicht der Fall ist.

2) S. 62.

3) Verhandl. der Gesellsch. des vaterländischen Museums in Böhmen, Jahrg. 1836. S. 44.

nach welcher der Mesolith von Hauenstein mit diesem in der Krystallform übereinstimmt [1]). Dieser Uebereinstimmung in der Form entspricht aber keine Uebereinstimmung in der chemischen Zusammensetzung, wie schon aus der Analyse von Zippe des Comptonits von Kaaden, und noch bestimmter aus einer genaueren von Rammelsberg hervorgeht, nach welcher dem Comptonit die Formel:

$$\left.\begin{array}{l}\dot{Na}^3\\ \dot{Ca}^3\end{array}\right\}\dddot{Si}+3\dddot{Al}\dddot{Si}+7\dot{H}$$

zukommt [2]).

Was das elektrische Verhalten anbetrifft, so gab Haüy an, dafs nur ein Theil der Krystalle seiner Gattung Mesotyp elektrisch wäre, ein anderer ganz unelektrisch sey. Gehlen und Fuchs fanden, dafs die unelektrischen Krystalle dem Natrolith angehörten und sahen darin ein bestimmtes Unterscheidungsmittel des Natroliths von dem Skolezit und Mesolith. Sie beobachteten ferner, dafs die Krystalle an diesem letztern an den freien Enden stets antilog elektrisch und mit den analogen Enden stets aufgewachsen wären, was auch G. Rose später bestätigt fand [3]).

Wir hatten Gelegenheit, einen sehr schönen Natrolithkrystall zu messen, den G. Rose schon vor mehreren Jahren von Hrn. Prof. Forchhammer in Copenhagen erhalten hat, und der daher wahrscheinlich aus den Ferröern stammt, wiewohl uns sonst kein Natrolith aus den Ferröern oder auch aus Island vorgekommen ist und auch von Gehlen und Fuchs nicht angegeben wird. Der Krystall ist bestimmt 1- und 1axig, und nach

1) Die Krystalle sind indessen gewöhnlich nur sehr undeutlich. Er kommt immer nur nierenförmig mit rauher Oberfläche und deutlich faserigen Zusammensetzungsstücken in den Höhlungen eines Phonoliths vor.

2) Poggendorff's Ann. Bd. XLVI S. 286.

3) A. a. O. Bd. XXXIX S. 293.

vorläufigen Messungen, die wir damit angestellt haben, nähern sich die Winkel sehr denen, die Haidinger bei dem Natrolith der Auvergne angegeben hat. Man kann daher sehr gut schon an den Winkeln, besonders der verticalen Prismen, den Natrolith von dem Mesolith aus Island unterscheiden, indem die stumpfe Seitenkante bei dem ersteren von 91°, bei dem letzteren von 91° 35′ ist; ein Unterschied, der bei der Glätte der Seitenflächen in der Regel nicht zu verkennen ist. Aufserdem kommt der Natrolith nie, der Mesolith von Island stets in Zwillingskrystallen vor.

Der untersuchte Natrolithkrystall ist ganz unelektrisch; ebenso fanden wir auch in Uebereinstimmung mit Fuchs die Natrolithe von anderen Fundörtern, die wir untersucht haben: aus der Auvergne, vom Fassathal, von Jacoben bei Aufsig in Böhmen und von Brevig in Norwegen (den sogenannten Radiolith Esmark's); lauter Krystalle, die theils durch ihre bekannte Zusammensezzung, theils durch ihre deutliche Krystallform sich als Natrolith bewiesen; denn nach der chemischen Zusammensetzung müfste man vielleicht den Natrolith von Jacoben schon zum Mesolith rechnen, da er nach einer damit angestellten Prüfung schon eine ziemliche Menge Kalkerde enthielt. Indessen fanden wir auch den Mesolith vom Fassathal, der nach Fuchs 9,61 pCt. Kalkerde enthält, ganz unelektrisch; wir sind gewifs, ganz ähnliche Stücke gehabt zu haben, wie die, welche Fuchs untersucht hat, denn sie waren von derselben Beschaffenheit, wie er sie beschreibt, die Krystalle, in Rücksicht der Form nicht genau bestimmbar, excentrisch gruppirt, immer etwes geknickt und von röthlicher Farbe; auch enthielten sie nach einer chemischen Untersuchung viel Kalkerde. Ganz unelektrisch wurde ferner noch der Mesolith von Hauenstein befunden.

Sehr stark elektrisch verhielt sich dagegen der Mesolith und Skolezit von Island. Wir untersuchten die

von G. Rose beschriebenen Mesolithkrystalle [1]), eine andere nicht weniger schön krystallisirte Varietät aus der Königlichen Sammlung und mehrere derbe Massen, die aus excentrisch zusammengehäuften faserigen Individuen bestanden, die auch öfter in ausgebildeten Krystallspitzen ausliefen [2]). Stets waren die freien oder divergirenden Enden antilog elektrisch, die verwachsenen oder convergirenden Enden analog elektrisch.

Aus dem Angegebenen scheint nun wohl hervorzugehen, daſs der gröſste Theil des Mesoliths keine selbstständige Gattung bildet, sondern theils zum Natrolith, theils zum Skolezit gehört, daſs es aber kalkhaltige Natrolithe, sowie natronhaltige Skolezite gebe. Genauere chemische Untersuchungen werden die kleinen Zweifel, die jetzt noch über den Wassergehalt des Mesoliths Statt finden, heben. Wahrscheinlich wird aber die allgemeine Formel für den Natrolith:

$$\left.\begin{array}{l}\dot{Na}\\ \dot{Ca}\end{array}\right\}\dddot{Si}+\dddot{Al}\dddot{Si}+2\dot{H},$$

für den Skolezit:

$$\left.\begin{array}{l}\dot{Ca}\\ \dot{Na}\end{array}\right\}\dddot{Si}+\dddot{Al}\dddot{Si}+3\dot{H}$$

1) Sie enthalten neben einer groſsen Menge von Kalkerde Natron, denn wenn man die Krystalle in Chlorwasserstoffsäure legt, so bilden sich nach einiger Zeit in der entstandenen Gallerte Hexaëder von Chlornatrium. Dieſs ist ein einfaches Mittel, wie man den Natrongehalt der durch Chlorwasserstoffsäure zersetzbaren Silikate nachweisen kann, welches sich nicht nur bei den Zeolithen, sondern auch bei dem Phonolith und Basalt anwenden läſst, da man das Natron sonst nur durch eine mühsame Untersuchung finden kann.

2) Darunter auch ganz natronfreie Skolezite. Eine solche Varietät, die in dem Laboratorium des Prof. H. Rose von Hrn. v. Gülich untersucht wurde, enthielt:

Kalkerde	13,68
Thonerde	26,22
Kieselsäure	46,76
Wasser	13,94
	100,60

seyn, so daſs der ganze Unterschied in der chemischen Zusammensetzung, auſser dem vorwaltenden Natron- oder Kalkerdegehalt, bei dem einen oder dem andern in dem einen Atom Wasser liegt, das der Skolezit gegen den Natrolith mehr hat. Auſserdem trennen Krystallform und elektrisches Verhalten [1]), anderer Charaktere, wie des specifischen Gewichts, des Verhaltens vor dem Löthrohre u. s. w. nicht zu gedenken, beide Gattungen bestimmt von einander. Da nun Natrolith und Skolezit nicht mehr zwei Species einer und derselben Gattung, des Mesotyps, ausmachen, wie man bisher annahm, so scheint es wohl zweckmäſsig, um nicht den bekannten Haüyschen Namen Mesotyp ganz fortfallen zu lassen, ihn für die Gattung Natrolith zu bestimmen und diesen Namen verschwinden zu lassen, da Haüy doch bei seiner Beschreibung den Natrolith vorzugsweise berücksichtigt hat, und dieser Name eigentlich eine gleiche Bedeutung hat mit dem des Sodaliths, der ein ganz anderes Mineral ist. Welche Bewandtniſs es mit dem Mesolith von Hauenstein habe, muſs noch dahingestellt bleiben. Der chemischen Zusammensetzung nach, paſst er vollkommen zum Skolezit, aber die nach Haidinger verschiedene Krystallform [2]), sowie sein gänzlicher Mangel an Elektricität trennen ihn bestimmt davon. Wahrscheinlich bildet er eine Gattung für sich.

Der Skolezit hat demnach Eine elektrische Axe, die mit der Hauptaxe seines vertikalen Prisma zusammenfällt, und das Ende, an welchem sich die vorderen schiefen Prismen finden, oder das freie divergirende Ende (denn er kommt stets nur in excentrisch zusammengehäuften Krystallen vor) ist antilog, das aufgewachsene, convergirende

1) In der zweiten Ausgabe von Mohs Mineralogie ist irriger Weise der Natrolith (prismatische Kuphonspath) als pyroelektrisch angegeben, Th. II S. 261.

2) An den Stücken der Königlichen Sammlung kann man nur so viel erkennen, daſs die Form dieses Mesoliths nicht mit der des Skolezits übereinstimmt.

Ende **analog** elektrisch. Die Vertheilung der Elektricität ist demnach ganz wie beim Turmalin und Kieselzinkerz [1]). Da aber die Krystalle, wie früher gezeigt ist, stets Zwillingskrystalle sind, und an den Enden jedes dieser Krystalle sich die Flächen der entgegengesetzten Enden des einfachen Krystalles vereinigt finden, so kann man fragen, wie die Vertheilung in dem einfachen Krystall ist. Erschiene sie auch hier wie im Turmalin, so kämen bei dem Zwillingskrystall an beiden Enden positive und negative Elektricität zusammen, die sich aufheben müfsten. Es scheint hier kein anderer Ausweg möglich zu seyn, als anzunehmen, dafs die einfachen Krystalle, die man bis jetzt nie beobachtet hat, unelektrisch sind, die Elektricität bei dem Skolezit erst durch die Zwillingsbildung entsteht, und der Zwillingskrystall sich nun in Rücksicht der Vertheilung der Elektricität wie ein einfacher Krystall verhält. Daraus folgt nicht, dafs wenn man bei dem Skolezit durch Abschleifen den einen Krystall ganz fortschafft, der andere nun unelektrisch würde, und ebenso wenig, dafs alle Zwillingskrystalle anderer Mineralien elektrisch wären. Weder das eine noch das andere ist der Fall, wovon wir uns übrigens durch besondere Versuche überzeugten.

4. Axinit.

Der Axinit ist, wie bekannt, 1- und 1gliedrig und kommt in sehr ausgezeichneten Krystallen im Dauphiné vor. Dergleichen Krystalle haben wir vorzugsweise zu unseren Untersuchungen benutzt. Die Krystalle, 15 an der Zahl, hatten im Allgemeinen die Taf. IV Fig. 13 dargestellte Form. Zwei davon konnten nicht deutlich elek-

1) In der Art, wie die Krystalle der drei Gattungen aufgewachsen erscheinen, verhalten sie sich aber sehr verschieden. Der Turmalin ist ebenso häufig mit dem analogen als mit dem antilogen Pol, und selbst bei einer und derselben Druse aufgewachsen. Das Kieselzinkerz ist immer mit dem antilogen Pol, zuweilen nur seitlich, nie mit dem analogen Pol, der Skolezit nie mit dem antilogen Pol aufgewachsen.

trisch gemacht werden, darunter ein um und um ausgebildeter Krystall. Die übrigen Krystalle wurden, nachdem sie 120 bis 130° erhitzt waren, deutlich, aber schwach elektrisch; jedoch blieb die erregte Elektricität sehr lange. Der Axinit wird aber leicht durch Reibung elektrisch, und verlangt daher ein sehr vorsichtiges Anlegen an den Stift des Elektroscops. Es war nöthig, den Krystall während der Prüfung öfter durch die Flamme von Reibungselektricität zu reinigen, wodurch aber auch die angehäufte Pyroëlektricität entfernt und der Zeitpunkt der deutlichen Anzeige weiter hinausgeschoben wurde. Diese Umstände erschwerten die Auffindung der Pole des Axinits. Stets aber fand sich ein antiloger Pol auf der kleinen gewöhnlich dreieckigen Fläche *n* (Taf. IV Fig. 13), ein analoger Pol unterhalb der stets sehr glänzenden Fläche *s* an der scharfen Ecke zwischen den Flächen *u*, *x* und dem hinteren *P*, und ein zweiter an der ihr parallelen oberen Ecke. Die Krystalle waren alle an einer Seite verbrochen, so dafs sich unter ihnen keiner fand, welcher beide Flächen *n* zeigte, aber an einigen fand sich die linke obere, an andern die rechte untere, und beide waren stets antilog elektrisch; im Allgemeinen die antilogen Pole stärker als die analogen Pole. Hieraus folgt, dafs der Axinit zwei elektrische Axen hat, die von der oberen linken Fläche *n* nach der unteren rechten scharfen Ecke und umgekehrt von der unteren rechten Fläche *n* nach der oberen linken scharfen Ecke gehen. Die Flächen *n* enthalten die antilogen, die bezeichneten scharfen Ecken die analogen Pole. Die elektrischen Axen gehen also nicht durch den Mittelpunkt des Krystalls und fallen mit keiner krystallographischen Axe zusammen.

5. Borazit.

Der Borazit wird, wie Haüy entdeckt hat, sehr stark pyroëlektrisch; die elektrischen Axen fallen mit den Eckenaxen des Hexaëders zusammen, und zwar enthalten, wie

schon Köhler [1]) angegeben, die vier Hexaëderecken, an welchen sich die glänzenden Tetraëderflächen finden, die antilogen, die vier andern, die theils ohne, theils mit den matten Tetraëderflächen vorkommen, die analogen Pole.

Es wurden 13 Krystalle von Lüneburg, bei welchen theils die Hexaëder-, theils die Dodecaëderflächen vorherrschten, und zwei Krystalle von Segeberg untersucht. An allen Krystallen fanden sich die Pole nach der obigen Regel vertheilt.

Dr. Hankel hat am Borazit aufser diesen 4 Axen noch drei angegeben, die durch die Mitte der diametralen Endflächen oder durch die diametralen Octaëderecken gehen sollen [2]). Zur Prüfung dieser Angabe untersuchten wir zuerst einen Borazitwürfel von $5\frac{3}{4}$ Linien Durchmesser auf der Mitte zweier diametralen Würfelflächen bei Erkaltung. Es fand sich an beiden Stellen starke positive Elektricität, aber diese konnte durch momentanes Bestreichen mit der Flamme sofort entfernt werden. Dafs dieses Bestreichen nicht erregend wirkte, war an dem kalten Krystalle untersucht worden. An zwei anderen Krystallen mit vorherrschenden Dodecaëderflächen wurde, wie in der Abhandlung näher angegeben ist, die Elektricität aller abgestumpften Octaëderecken geprüft, nach welcher Untersuchung diese Elektricität einer Anhäufung und keiner selbstständigen Entwickelung an den bezeichneten Stellen zugeschrieben werden mufs.

Am angeführten Orte hat Herr Dr. Hankel ferner angegeben, dafs die Elektricitäten, welche die Ecken des Borazitwürfels entwickeln, nicht von der Art der Wärmebewegung allein abhängig sind, sondern auch von den Temperaturgränzen, zwischen welchen dieselbe Statt findet. Eine gewisse Ecke z. B., die von 16 bis 69° erhitzt, positiv elektrisch war, zeigte sich von 69° an weiter erhitzt negativ. Ein ähnlicher Polaritätswechsel wurde

1) Poggendorff's Ann. Bd. XVII S. 150.

2) Poggendorff's Ann. Bd. L S. 482.

bei Abkühlung des Borazits bemerkt. Dafs ein Wechsel der Polarität des Krystalls ohne vorangehenden Wechsel der Wärmebewegung Statt findet, ist eine so neue Thatsache, eine so unvereinbare mit der ganzen bisherigen Kenntnifs der Pyroëlektricität, dafs sie nur nach sorgfältigster Prüfung hätte angenommen werden können. Bei den vielen Versuchen, die wir zur Ermittelung der Pole des Borazits angestellt hatten, war kein Wechsel der Polarität bemerkt worden, obgleich die Krystalle bis 110° R. erwärmt und bis zur vollständigen Erkaltung untersucht worden waren. Es wurde nun der leicht erregbare Würfel von 5¾ Linien Durchmesser in den mit Schrot gefüllten Tiegel gelegt, so dafs eine Ecke desselben mit einer glänzenden Tetraëderfläche frei blieb. Das eine Ende eines Platindrahts wurde an den Stift des Elektroscops befestigt, das andere Ende mit einer gläsernen Handhabe versehen, so dafs mit dem letzteren der Krystall an einer beliebigen Stelle berührt und so die Elektricität dieser Stelle geprüft werden konnte. Es ist diefs die von Dr. Hankel überall bei seinen pyroëlektrischen Versuchen befolgte Methode, nur hat derselbe den Krystall frei auf einem Bleche stehen lassen, statt dafs er hier in das Schrot versenkt war. Das Schrot wurde durch eine Lampe mit doppeltem Luftzuge langsam erwärmt. Bei dieser Erwärmung, die bis 202° R. getrieben wurde, gab die freie Ecke des Krystalls nur negative, bei der nachfolgenden Abkühlung nur positive Elektricität zu erkennen, obgleich die Untersuchung von Secunde zu Secunde fortgesetzt wurde. Diese Prüfung wurde zu wiederholten Malen mit demselben Erfolge angestellt. Die Anzeigen der Elektricität waren im Allgemeinen schwach, und zu Ende der Erwärmung, wo die Temperatur sehr langsam stieg, wie zu Anfange der Erkaltung, verschwindend. Um dem Einwurfe zu begegnen, dafs dieser besondere Krystall keinen Polwechsel besafs, oder dafs die dazu nöthige Temperatur (die Hitze durfte des Schrotes und

Thermometers wegen nicht über 210° gebracht werden) noch nicht erreicht worden war, wurde der Krystall bei 200° mit der Zange aus dem Tiegel gehoben und bei Abkühlung in freier Luft untersucht. Hier zeigte sich die von Hankel beschriebene Erscheinung in hohem Grade. Jede Würfelecke mit glänzender Tetraëderfläche war stark negativ, jede Würfelecke mit matter positiv elektrisch, und beide Elektricitäten gingen nach kurzer Zeit durch Null in die entgegengesetzten, also die den bezeichneten Stellen nach dem Gesetze zukommenden, über. Diese Umkehrung der gesetzlichen Polarität bei plötzlicher Erkaltung nach starker Erwärmung ist bei allen vorliegenden Exemplaren bewirkt worden, aber mit gröfserer oder geringerer Leichtigkeit. Die undurchsichtigen Exemplare mit rauher Oberfläche zeigten sie nach Erhitzung bis 130° R., die mit glatten Flächen mufsten bis 180° erwärmt werden, und die durchscheinenden Krystalle entwickelten, selbst nach Erhitzung bis 205°, die anomale Elektricität sehr schwach, während die folgende gesetzmäfsige mit grofser Intensität eintrat. An einem schwach durchscheinenden Borazitdodecaëder mit stark glänzenden Flächen konnte an den unabgestumpften Würfelecken keine Umkehrung hervorgebracht werden; doch war dieser Krystall im Allgemeinen schwer erregbar. Bei keinem Krystall ist ein wiederholter Wechsel vorgekommen; wenn die normale Elektricität eingetreten war, blieb sie bis zum vollständigen Erkalten bei. Es wurden einige Exemplare auf die in der Einleitung angegebene Weise beim Erhitzen untersucht, ohne dafs ein anomales Verhalten beobachtet wurde. An einem Dodecaëder z. B. gab eine glänzende Tetraëderfläche nach heftigster Erhitzung der diametralen Fläche einige Secunden hindurch negative Elektricität, die durch Null in die positive überging, und diese hielt bis zur vollständigen Erkaltung an, ganz wie es das Gesetz verlangt. — Aus diesem Allen geht hervor, dafs die bemerkte Anomalie nicht der Pyro-

elektricität zugehört, sondern nur scheinbar ist und von einer übersehenen in der Masse des Krystalles stattfindenden Wärmebewegung herrührt. Die Erscheinung kann zuerst eintreten, wenn der Krystall an seiner Oberfläche die Wärme besser leitet, als im Innern, und die Erhizzung nicht die ganze Masse desselben zu einer constanten Temperatur gebracht hat. Alsdann wird der Krystall, wenn er an das Elektroscop angelegt wird, von einer Hülle umgeben seyn, die heifser ist, als das Innere desselben, und nach Aufsen erkaltend, die Masse nach Innen erwärmt. Auf diese Weise läfst sich die anomale Erscheinung leicht künstlich hervorbringen. Der Turmalin in natürlichem Zustande giebt dieselbe bekanntlich niemals; läfst man aber seine Endigungen an einer Oellampe anschmauchen, so zeigt er sie in einem hohen Grade. Ein schwarzer Turmalin, 5¾ Linien lang, 3¼ Linien dick, wurde an beiden Enden mit einer leichten Rufsschicht bedeckt. Nachdem der analoge Pol desselben 30 Secunden lang erwärmt worden war, gab er am Elektroscop eine Minute lang starke positive Elektricität, die allmälig bis 0 sank, und dann die normale negative Elektricität. Aehnliches zeigte der antiloge Pol. Bei diesen Versuchen ist der Erfolg abhängig von einer unvollkommenen Erwärmung des Krystalls; wurde jener Turmalin 2 Minuten lang in der Lichtflamme erhitzt, so zeigte er nichts Ungewöhnliches. Ohne Zweifel würde der Borazit unter den oben genannten Bedingungen die anomale Elektricitätsentwicklung zeigen, dieselbe kann aber an ihm noch auf andere Weise entstehen. Der grofse Borazitwürfel wurde während 10 Minuten im Schrotbade bei einer Temperatur von 190 bis 200° erhalten, dann bei 190° aus dem Tiegel genommen und geprüft; er gab die anomalen Elektricitäten während ¾ Minute sehr stark, nach welcher Zeit sie in die gesetzmäfsigen übergingen. Hier mufste das Umgekehrte des im vorigen Falle Angegebenen geschehen. Die Oberfläche des Krystalls erkaltete

hier sehr schnell, und wir hatten an das Elektroscop gleichsam eine kalte Krystallschale und einen heifsen Kern angelegt. An jedem Punkte, wo der Krystall geprüft wurde, gab das Elektroscop die Differenz zweier entgegengesetzten Elektricitäten an, der Elektricität der sich erwärmenden Schale und der des erkaltenden Kerns [1]). Am Anfange des Versuches, wo die Erwärmung der Schale schneller geschieht, als die Abkühlung des Kerns, überwiegt die elektrische Wirkung der ersten, tritt aber bald gegen die Wirkung der Erkaltung zurück, zumal da diese eine immer gröfser werdende Masse des Krystalls ergreift. Die sich erwärmende Schale des Krystalls kann nur dünn seyn, da es einer hohen Temperatur bedarf, damit die in ihr erregte Elektricität merklich werde; ein Borazitkrystall, noch so lange bei einer Temperatur unter 120° R. erhalten, giebt bei der Abkühlung keine andere Elektricität, als die gesetzmäfsige. Wohl aber erscheint er dann bei dem ersten Anlegen an das Elektroscop fast unelektrisch, ganz wie es beim Topas, Turmalin, Axinit nach der stärksten Erhitzung der Fall zu seyn pflegt. Diefs bekannte Verhalten der letztgenannten Krystalle hat man so gedeutet, dafs die Elektricität sich erst anhäufen müsse, um das Elektrometer zu afficiren. Dafs diefs nicht der

1) Wenn man die undurchsichtigen Krystalle zerschlägt, so erscheinen sie gewöhnlich im Innern faserig, und die Fasern stehen auf den äufseren Flächen senkrecht, eine Erscheinung, die Herr Prof. Weifs schon lange bemerkt hat. Diefs ist indessen nur eine Zufälligkeit bei der Krystallbildung, wie sie wohl öfter bei Krystallen Statt findet, und die nicht mit einer späteren Veränderung in der Lage der kleinsten Theilchen oder der chemischen Zusammensetzung zusammenhängt, denn die durchsichtigen und undurchsichtigen Krystalle zeigen, wie Rammelsberg (Poggendorff's Ann. Bd. XXXXIX S. 449) bewiesen hat, nur unmerkliche Verschiedenheiten im specifischen Gewicht und in der chemischen Zusammensetzung. Man findet aber öfter in den undurchsichtigen Krystallen einen stärker durchscheinenden Kern, welches der erste Anschufs war, um den sich dann der spätere gelegt hat, was wohl zur Vermehrung der oben angegebenen Erscheinung beitragen kann.

Hauptgrund sey, erhellt daraus, dafs wenn man in einer späteren Phase der Abkühlung einen Turmalin durch die Flamme von der angehäuften Elektricität säubert, die elektrische Anzeige zwar geschwächt, aber nie so schwach wird, wie zu Anfang des Versuchs, wo doch die Elektricitätserregung am stärksten seyn mufste. Es findet also bei allen Krystallen in dem angeführten Falle ein anfängliches Verstecken der Elektricität des Krystallkerns durch Entgegenwirken der Elektricität der Schale Statt, eine Erscheinung, die sich bei dem Borazit, zufolge seiner besonderen Oberflächenbeschaffenheit und leichten Erregbarkeit, nach starker Erhitzung zu einer völligen Umkehrung der normalen Elektricität steigert.

6. Rhodizit.

Der Rhodizit kommt in seiner Form und in seinem elektrischen Verhalten mit dem Borazit ganz überein. Die Krystalle sind Combinationen des Dodecaëders mit dem glänzenden Tetraëder, 1 bis 2 Linien grofs, und werden deutlich, wenngleich im Allgemeinen wohl etwas schwächer als der Borazit, pyroëlektrisch. Die Pole liegen ebenfalls in den dreiflächigen oder Hexaëderecken des Dodecaëders, die mit den (glänzenden) Tetraëderflächen versehenen werden antilog, die unabgestumpften analog elektrisch, wie es schon G. Rose bei der Bekanntmachung des Rhodizits angeführt hat [1]).

Der Rhodizit hat also auch, wie der Borazit, vier elektrische Axen, die mit den Eckenaxen des Hexaëders zusammenfallen.

b. Central-polarische Krystalle.

1. Prehnit.

Die Krystallform des Prehnits ist ein rhombisches Prisma von nahe 100°, das an den Enden mit der geraden Endfläche begränzt und an den scharfen Seitenkanten mehr oder weniger stark abgestumpft ist, Taf. IV Fig. 14.

1) Reise nach dem Ural und Altai, Th. I S. 469.

Gewöhnlich ist das Prisma niedrig und tafelartig, wie besonders bei den Krystallen von Bourg d'Oisans im Dauphiné, seltener sind die Flächen des Prisma etwas gröfser, wodurch die Krystalle säulenförmig werden, wie zu Ratschinges in Tyrol. Sehr selten sind aber die Krystalle glattflächig, die kleineren tafelartigen Krystalle sind auf den Flächen des Prisma horizontal gestreift, die gröfseren erscheinen gewöhnlich als eine Zusammenhäufung vieler Krystalle, bei welchen die Axen, die den kürzeren Diagonalen der Basis parallel sind, divergiren, was oft so stetig geschieht, dafs die stumpfen Seitenkanten einen vollkommenen Bogen beschreiben. Diefs Aufblättern der Krystalle, wie man diefs Verhalten auch nennt, geschieht oft nach beiden Enden der kürzeren Diagonale, so dafs in diesem Fall auf der geraden Endfläche des Krystalls, oder vielmehr der Zusammenhäufung, eine grofse, der längeren Diagonale entsprechende Vertiefung entsteht. Die Krystalle von Ratschinges sind glattflächiger, zeigen aber ebenfalls eine Anlage zu einem solchen Aufblättern.

Aufserdem findet sich der Prehnit auch kugelig und nierenförmig; die Oberfläche dieser Massen ist gewöhnlich rauh und oft ganz drusig, und das Innere besteht aus faserigen oder stängeligen Zusammensetzungsstücken. Bei dem nierenförmigen Prehnit von Dumbarton sind die Individuen noch deutlich erkennbar; die prismatischen Krystalle entstehen hier dadurch, dafs die Abstumpfungsflächen der scharfen Seitenkanten sehr grofs werden.

Die Pyroëlektricität des Prehnits ist sehr ausgezeichnet. Da dieselbe bisher nur sehr unvollständig bekannt war [1]), so sind in der Abhandlung die einzelnen Prüfun-

1) Wir haben nur folgende Angaben über den Prehnit gefunden:

L'axe électrique passe par le centre du plan, qui soudivise la forme rhomboïdale diagonalement. (Haüy, tableau comparatif, p. 197.)

L'axe électrique est situé dans le sens de la petite diagonale du noyau (prisme droit rhomboïdal). (Haüy, traité de mineralogie, sec. ed. T. II p. 604.)

gen der Krystalle angegeben. Dieselben stimmten vollkommen mit einander überein und lehrten eine eigenthümliche bisher unbekannte Vertheilung der elektrischen Pole an Krystallen kennen. Bei den bisher aufgeführten Krystallen (den terminal-polarischen) mündete nämlich jede einzelne elektrische Axe an der Oberfläche des Krystalls, und es fand sich daher stets eine gerade Anzahl von Polen vor. Der Prehnit hingegen hat zwei gegen einander gekehrte elektrische Axen, deren analoge Pole zusammenfallen, und erscheint daher dreipolig. Die kurze Diagonale der Basis des Prisma giebt die Richtung beider Axen, deren gemeinschaftlicher analoger Pol in der Mitte liegt, während die zugehörigen beiden antilogen Pole an den Enden dieser Linie liegen. Da diese Vertheilung durch die ganze Masse des Krystalls geht, so müssen die scharfen Seitenkanten unelektrisch seyn; eine Abstumpfung der scharfen Seitenkante trifft immer den analogen Pol, eine Abstumpfung der stumpfen Kante nur dann, wenn sie durch die lange Diagonale der Basis geht. Wir nennen diese Art der pyroëlektrischen Vertheilung central-polarisch.

2. Topas.

Es wurden 28 Exemplare untersucht, zumeist brasilianische, wenige sibirische und sächsische. Die ersten waren am stärksten elektrisch, zwei sächsische und einer vom Ural waren es so schwach, dafs sie kaum eine Bestimmung zuliefsen. Die Krystalle hatten, bis auf zwei, nur Ein vollständig auskrystallisirtes Ende, am andern Ende

Die elektrische Axe läuft nach Hrn. de Dré's Beobachtung durch den Mittelpunkt einer Ebene, welche mit der kurzen Diagonale der geschobenen vierseitigen Tafel parallel geht. (Hoffmann's Mineralogie, Th. II S. 225.)

Die elektrische Axe ist parallel der grofsen Diagonale der *P*-Fläche (der Basis des geraden rhombischen Prisma). (v. Leonhard's Oryktognosie, S. 471.)

Ende waren sie verbrochen. Wir suchten zuerst die elektrische Axe des Topases in der Säulenaxe zu bestimmen, konnten aber zu keinem Resultate kommen. Die Krystalle waren bis 130° oder 150° erhitzt, und dann bei Abkühlung untersucht worden; das auskrystallisirte Ende fand sich bei einigen Exemplaren positiv, bei andern negativ elektrisch, ohne dafs eine wesentliche Verschiedenheit in der Ausbildung dieser Enden bemerkt wurde. Ferner aber fand nicht überall ein Gegensatz zwischen den beiden Enden desselben Exemplars statt. Ein sehr ausgezeichneter brasilianischer Krystall, $12\frac{1}{2}'''$ lang, gab an beiden Enden, die mit der einfachen 4flächigen Zuspitzung versehen waren, positive Elektricität, und dieselbe Elektricität an den stumpfen Seitenkanten der Säule; negative Elektricität war nur in zwei zufälligen Gruben an beiden Enden zu finden. Das andere an beiden Enden auskrystallisirte Exemplar, brasilianisch, 11 Linien lang, war an dem einen Ende negativ, an dem andern Ende (dessen Spitze zufällig abgesprengt war) gleichfalls negativ, und an den stumpfen Seitenkanten positiv elektrisch. Ein weifser Topas aus Nertschinsk, $5\frac{3}{4}'''$ lang, an einem Ende mit den Flächen des horizontalen Prisma zugeschärft, war an der Zuschärfung positiv, an der andern durch den Bruch gebildeten Endfläche negativ, an den stumpfen Seitenkanten positiv elektrisch. Ein brasilianischer Topas mit 6flächiger Zuspitzung, $6\frac{3}{4}'''$ lang, wurde an der Spitze negativ, an der entgegengesetzten Bruchfläche gleichfalls negativ, an den stumpfen Seitenkanten positiv. Diese Beispiele genügen, die Gesetzlosigkeit der elektrischen Vertheilung nach der Axe der Säule zu zeigen; zugleich war die Elektricität der Endspitzen nur schwach, während die der Seitenkanten verhältnifsmäfsig stark auftrat. Hierdurch entstand die Vermuthung, dafs in der Säulenaxe des Topases keine elektrische Axe läge, und folgender entscheidende Versuch bestätigte diefs vollkommen. Ein

$14\frac{1}{2}'''$ langer Krystall mit 4flächiger Zuspitzung wurde in der Richtung des Hauptbruchs in zwei Stücke gesprengt. Beide Bruchflächen, die, beiläufig bemerkt, vollkommen auf einander paſsten, zeigten sich bei Abkühlung negativ elektrisch; ein strenger Beweis, daſs diese Flächen, die normal gegen die Säulenaxe stehen, von keiner elektrischen Axe geschnitten werden. Derselbe Versuch an einem zweiten $11\frac{1}{2}'''$ langen Exemplare wiederholt, gab dasselbe Resultat, ein gleiches elektrisches Verhalten der beiden Bruchflächen des senkrecht gegen die Säulenaxe zersprengten Krystalls.

Die elektrischen Axen des Topases liegen also in der Ebene der vollkommenen Spaltungsfläche, und schon die oben angeführten Versuche lehrten dieselben näher kennen. Es ist nämlich angeführt worden, daſs die stumpfen Seitenkanten der Säule sich in elektrischer Beziehung gleich verhielten. An den scharfen Seitenkanten ist dieſs nicht der Fall. Zu Anfange der Abkühlung des Krystalls sind die scharfen Kanten unelektrisch, und in einem späteren Zeitpunkte theilen sie gewöhnlich die Elektricität der stumpfen Kanten, an den Enden oft auch die Elektricitäten der Endflächen. Es zeigt sich diese Elektricität der scharfen Kanten als eine zufällige von einer Anhäufung herrührende, da sie immer schwächer ist als die ursprüngliche der wirklichen Pole, und sich leicht durch Bestreichen mit der Flamme entfernen läſst. — So bleibt also nur übrig, die Elektricität des Topases central-polarisch anzunehmen, so wie sie am Prehnite aufgezeigt wurde.

Der Topas hat *zwei* gegen einander gekehrte elektrische Axen, die in der Richtung der kurzen Diagonale der Basis des Prisma liegen. Die beiden *analogen* Pole der Axen fallen in der Mitte der Diagonale zusammen, die beiden *antilogen* Pole liegen in den diametralen stumpfen Seitenkanten des Prisma.

Zur Prüfung dieses Gesetzes wurden folgende Ver-

suche angestellt. Ein 4flächig zugespitzter brasilianischer Topas, 7‴ lang, zeigte sich an der Zuspitzung und dem entgegengesetzten verbrochenen Ende analog, an den stumpfen Seitenkanten antilog elektrisch. Derselbe wurde parallel einer Abstumpfungsfläche der stumpfen Seitenkante so weit abgeschliffen, dafs die Abstumpfungsfläche bis zur Mitte des Krystalls reichte, so dafs er ein 3seitiges Prisma mit einer stumpfen Seitenkante und zwei scharfen Seitenkanten darstellte. (Es ist hier überall, der Kürze wegen, auf die Zuschärfungen der scharfen Säulenkanten keine Rücksicht genommen.) Die angeschliffene und polirte Fläche war in ganzer Ausdehnung stark analog elektrisch, die stumpfe Seitenkante antilog; beide scharfe Kanten waren gänzlich unelektrisch.

Ein Topas von 9½‴ Länge, der am auskrystallisirten Ende analog, an dem entgegengesetzten verbrochenen Ende eben so, und an den stumpfen Seitenkanten antilog war, wurde mit einer künstlichen Fläche versehen, welche eine scharfe Seitenkante abstumpfte. An dieser Fläche war, ihrer ganzen Länge nach, schwache, aber deutliche analoge Elektricität merkbar.

Ein Bruchstück desselben Krystalls, 5‴ lang, wurde an einer stumpfen Seitenkante durch eine künstliche Fläche abgestumpft. Diese Fläche war in ganzer Ausdehnung stark antilog elektrisch.

Diese Versuche bestätigen die angegebene Vertheilung der elektrischen Pole am Topase vollkommen; es läfst sich aus ihnen das elektrische Verhalten zerschnittener Topase folgendermafsen bestimmen. Eine Ebene, welche einer Seitenkante und der kurzen Diagonale der Basis parallel geht, Fig. 17 Taf. IV, theilt den Topas in zwei dreipolige Stücke. Die beiden durch den Schnitt gebildeten Flächen sind analog elektrisch. An dem kleineren Stücke sind die beiden neugebildeten Seitenkanten antilog elektrisch. Eine Ebene der langen Diagonale und einer Seitenkante parallel, Fig. 15 Taf. IV, theilt

den Topas in zwei Stücke, von welchen das kleinere zweipolig, das gröſsere dreipolig ist. Die beiden durch den Schnitt gebildeten Flächen sind entgegengesetzt elektrisch, die künstliche Fläche an dem kleinen Stücke ist analog, an dem gröſsern antilog elektrisch. Geht die Theilung durch die lange Diagonale der Basis, Fig. 16 Taf. IV, so sind beide Stücke zweipolig, beide künstliche Flächen analog elektrisch. Eine beiden Diagonalen parallele Fläche giebt zwei Stücke, an welchen die elektrische Vertheilung dieselbe ist, wie am ganzen Krystalle.

Ein vollkommen gleichmäſsig ausgebildeter Topas, die vierseitige Säule mit den 4flächigen Endigungen, würde sich folgendermaſsen pyroëlektrisch verhalten. Beide Endigungen würden unelektrisch seyn; die antiloge Elektricität würde auf den stumpfen Seitenkanten der Säule nach ihrer ganzen Ausdehnung auftreten, von dort auf den Seitenflächen schnell abnehmen, und gegen die scharfen Seitenkanten hin wie auf diesen selbst verschwinden. Analoge Elektricität dürfte auf der ganzen Oberfläche des Krystalls nicht zu finden seyn. Von diesem normalen Verhalten weichen die Topase vielfältig ab. Verletzungen an der scharfen Seitenkante werden nach obigem Schema ein Hervortreten von analoger Elektricität, Verletzungen der stumpfen Kante ein stärkeres Auftreten von antiloger Elektricität an den verletzten Stellen veranlassen. Die Endkanten selbst nehmen Elektricität von den ihnen zunächst liegenden elektrischen Stellen auf, die Endspitze, gewöhnlich abgestumpft, entwickelt selbst schwache analoge Elektricität. Ist eine Bruchfläche da, so entwickelt diese in der langen Diagonale analoge Elektricität, die, wenn sie zuweilen auf der Fläche, wegen zu groſser Nähe der stumpfen Ecken, nicht merklich ist, jedenfalls den elektrischen Zustand der nächsten Kanten verändert. Nimmt man hierzu, daſs die Pyroëlektricität des Topases im Allgemeinen schwach ist, und bei vielen Exemplaren eine Anhäufung der entwickelten

Elektricität nöthig macht, um am Elektroskop merklich zu werden, so dürfen mannigfache scheinbare Abweichungen von der regelrechten Vertheilung der Pole nicht weiter auffallen. Durch Spalten des Krystalls, oder durch Anschleifen künstlicher Flächen wird man stets auf die wirkliche Polarität des Topases hingewiesen.

Historisch ist noch zu bemerken, dafs Canton, Haüy, Forbes und Hankel die beiden Hauptpole des Topases in die Endigungen der Säule gelegt haben. Hankel hat aufserdem ganz neuerlich vier schwächere Pole angenommen, von welchen zwei gleiche in den stumpfen, die andern beiden in den scharfen Seitenkanten liegen sollen [1]). Erman hat über die Pyroëlektricität des Topases wörtlich angegeben: »Die Eine Thätigkeit (—E) herrscht in der Axe und den Parallelen mit der Axe; die Andere (+E) hat ihre Richtung senkrecht auf die Axe, und ihr Sitz ist überall an der perimetrischen Oberfläche aller Seitenflächen [2]).« Hiermit ist wohl zuerst ausgesprochen worden, dafs die elektrische Axe des Topases nicht in der Säulenaxe liegt.

B. Pyroëlektrische Krystalle, an welchen die elektrischen Axen nicht bestimmt wurden.

Diese sind Titanit, Schwerspath und Bergkrystall, von welchen Krystallen die elektrische Prüfung in der Abhandlung angegeben ist.

C. Krystalle, an welchen keine Pyroëlektricität merklich wurde.

Amethyst. Ein Krystall. Ein Geschiebe. Erwärmung 140° R.

Analcim. Drei aufgewachsene Krystalle. Erhitzung in der Flamme.

1) Poggendorff's Annalen, Bd. LVI S. 44.

2) Abhandl. d. mathem.-phys. Klasse d. Acad. d. Wiss. 1829, S. 41.

Beryll. Drei gelbe Krystalle. Ein grüner Krystall. Erwärmung 130°.

Brookit. Ein Krystall. 70°.

Cölestin (schwefels. Strontian). Ein Krystall 80°.

Diamant. Ein Krystall. 130°.

Dichroit. Ein Krystall. Ein Geschiebe.

Diopsid. Zwei Krystalle. 130°.

Feldspath. Zwei Zwillingskrystalle von Baveno.

Flufsspath. Drei rothe Krystalle. Ein blauer Würfel. 100°.

Granat. Ein Melanit, zwei Grofsulare, drei rothe Granaten. 150°.

Helvin. Ein Krystall. 180°.

Honigstein (Mellit). Zwei Krystalle. 75°.

Kalkspath. Vier Krystalle. 180°.

Natrolith. Vier Krystalle. Büschel von durchscheinenden divergirenden Nadeln.

Phenakit. Ein Krystall.

Pistacit. Drei Krystalle. 200°.

Rauschgelb. Zwei Exemplare. 70°.

Skapolith. Ein Krystall.

Schwefel (künstlicher). Zwei Krystalle. 70°.

Thompsonit. Drei Krystalle. 70°.

Vesuvian (Idocras). Zwei Krystalle. 130°.

Weisbleierz (kohlensaures Blei). Ein Krystall. 70°.

Von dem Brewster'schen Verzeichnifs sind daher nur Skolezit, Mesolith (zum Theil), Schwerspath und Quarz pyroëlektrisch gefunden worden.

II. *Ueber die Wirkungen der farbigen Strahlen auf das Jodsilber; von Ludwig Moser.*

Hr. John Herschel hat in dem Februarheft des *Philosophical Magazine* von diesem Jahre gegen meine Untersuchungen über den Einfluſs farbiger Gläser auf das Silberjodid bemerkt, daſs man sich der prismatischen Farben der Sonne, wie er es gethan, bedienen müsse, da er nicht zu oft wiederholen könne, wie die farbigen Gläser zu Irrthümern und Verwirrung leiteten. Als Beweis dafür führt Hr. Herschel an, daſs die Resultate, welche von mir bei der Anwendung grüner und gelber Gläser gefunden worden, Demjenigen, der sich der prismatischen Farben bedient habe, vollkommen unverständlich seyen.

Die Untersuchungen mittelst farbiger Gläser bilden das Fundament meiner Untersuchungen über das Licht; ich kann es also nicht gleichgültig ansehen, noch darf ich es des wissenschaftlichen Publicums wegen, wenn diese Untersuchungen durch einen berühmten Gelehrten mehr als in Zweifel gestellt werden. Ich werde sie vielmehr gegen die Vorwürfe desselben zu schützen haben, und das würde nicht schwer seyn, wenn diese Vorwürfe nicht den Charakter groſser Unbestimmtheit an sich trügen. Nichts destoweniger hoffe ich die Sache durch folgende drei Behauptungen zu erledigen, die ich erweisen werde.

1) Die farbigen Gläser haben mich zu keinem Irrthum verleitet, und ich habe sie so angewandt, daſs sie mich auch zu keinem verleiten konnten.

2) Die Farben des prismatischen Spectrums liefern keine anderen Resultate als die farbigen Gläser.

3) Die Art, wie Hr. Herschel das Spectrum benutzt, ist für meine Versuche nicht brauchbar.

ad 1. In dem Aufsatz über das Latentwerden des Lichts habe ich den Satz bewiesen, dafs alle farbigen Strahlen auf das Jodsilber im Wesentlichen gleich wirken, und dafs sie sich nur in der Zeit unterscheiden, innerhalb welcher dieser oder jener Effect erreicht wird. Ich werde die Beweise dieses Satzes hier nicht wiederholen, da über dessen Richtigkeit wohl kein Streit stattfinden dürfte. Statt dessen werde ich einiges über die Zeit sagen, in welcher die verschiedenfarbigen Strahlen das Chlorjodsilber in jenes Stadium zersetzen, welches Daguerre zur Hervorbringung seiner Bilder gebraucht. Eine dem Chlorjod ausgesetzte Silberplatte gab, nachdem sie acht Secunden in der Camera obscura gewesen, ein vollständig entwickeltes Bild. Als hierauf ein violettes Glas zwischen Linse und Silberplatte eingeschaltet worden, betrug dieselbe Zeit 30 Secunden, bei einem grünen Glase 30 Minuten, bei einem gelben 2 Stunden, und bei eingeschaltetem rothen Glase war in 6 Stunden noch kein hinreichend entwickeltes Bild erlangt. Setzt man also die Zeit, ohne Anwendung eines farbigen Glases, =1, so war sie bei angewandtem

violetten Glase		= 3,75
grünen -		= 225
gelben -		= 900
rothen -	(mindestens)	=2700

Das violette Glas war intensiv gefärbt, das grüne sehr dunkel, das gelbe Glas ein sehr helles, und das rothe von einer lebhaften Farbe.

Man könnte über die voranstehenden Beobachtungen bemerken, dafs die gewählten farbigen Gläser kein homogenes Licht durchgelassen, dafs auch das gelbe und rothe Glas die sogenannten wirksamen Strahlen nicht ganz absorbirt hätten, und dafs auf Rechnung dieser letzteren ihre Wirkung zu schreiben sey. Wie wird man es dann aber erklären, dafs die grünen, gelben und rothen Gläser die weitere Wirkung auf das Silberjodid,

vom Daguerre'schen Stadium ab, gerade am kräftigsten hervorbringen und mit gröſserer Energie als die blauen und violetten? Wenn irgendwo, so ist es hier nöthig, die Erscheinungen in ihrer Totalität zu betrachten, wenn man sich über ihren Werth nicht täuschen will. Das Jod- oder Chlorjodsilber wird von Licht irgend welcher Farbe nicht bloſs geschwärzt, sondern von hier ab weiter verwandelt; das geschwärzte Jodid wird nach und nach wieder farbig, und hier sind es dann die Strahlen geringerer Brechbarkeit, welche die wirksamsten sind. Könnte man sich eine präcise Vorstellung darüber bilden, was überhaupt unter Intensität bei Strahlen verschiedener Farbe zu verstehen sey, so würde der in Rede stehende Satz möglicherweise so lauten: Wenn verschiedenfarbiges Licht in gleicher Intensität auf das Jodid wirkt, bis dasselbe einen bestimmten Grad von Veränderung erfahren, so sind die Zeiten für alle Lichtarten gleich, obgleich die vorangehenden Grade der Wirkung in sehr ungleichen, von der Farbe des Lichts abhängigen Zeiten erreicht wurden. Ich gestehe jedoch, daſs ich mir keinen Vergleich der Intensität zwischen verschiedenfarbigen Strahlen denken kann. Auf das Auge ist dabei vollends nicht zu rechnen; denn obgleich es solche Intensitäten mit einander vergleicht, so sind seine Aussagen ganz unzuverlässig, und hängen von der individuellen Beschaffenheit der Retina ab. Hierüber genügt die Beobachtung, die ich bei mir und Anderen in einem auffallenden Grade gemacht habe, daſs wenn durch ein gewöhnliches gelbes Glas gesehen wird, die Gegenstände, z. B. der Himmel, positiv heller zu seyn scheinen. Hieraus erkennt man hinreichend, daſs das Auge nicht im Stande sey, ein begründetes Urtheil über die Intensität verschiedenfarbiger Strahlen abzugeben.

Ich wende mich zu den Versuchen, durch welche ich die verschiedenen Farben in ihrer Wirkung auf das Jodsilber unterschieden habe. Läſst man eine jodirte

Silberplatte nur $\frac{1}{30}t$ in der Camera obscura (wo t die Zeit für das gewöhnliche Daguerre'sche Bild bedeutet), und bringt sie hinter einem rothen Glase einige Minuten in die Sonne, so entsteht ein Bild, und zwar ein negatives, d. h. wo das hellste der Objecte dunkel erscheint und umgekehrt. Ist noch kein sichtbares Bild entstanden, so werden es die Quecksilberdämpfe hervortreten lassen, wie das Hr. E. Becquerel zuerst beobachtete. Wollte man hier sagen, das rothe Glas lasse kein homogenes Licht durch, absorbire nicht alle sogenannten wirksamen Strahlen? Allein die gelben, grünen, blauen und violetten Gläser zeigen die angegebene Wirkung nicht; sie lassen das Bild so wenig unter diesen Umständen entstehen, dafs sie es vielmehr zerstören oder nivelliren (wie ich diesen Procefs zu nennen vorgeschlagen). Läfst man die Platte länger in der Camera obscura, $\frac{1}{20}$ bis $\frac{1}{10}t$, dann nivelliren gelbe und grüne Gläser nicht mehr; sie wirken wie das rothe Glas im vorigen Fall. Die blauen und violetten Gläser aber nivelliren noch unter diesen Umständen; sie nivelliren das Bild, wenn die Platte die richtige Zeit t in der Camera obscura geblieben, ja sie nivelliren es, wenn die Platte sogar die zehn- und zwanzigfache Zeit t darin geblieben war und beim Herausnehmen also schon ein gut entwickeltes (negatives) Bild zeigt. In diesen Resultaten kann man wohl keine Gründe für den Vorwurf des Herrn Herschel finden; vielmehr erkennt man in ihnen einen einfachen Zusammenhang mit dem Phänomen der Brechbarkeit der Strahlen. Allerdings findet hierbei zwischen den farbigen Strahlen roth, gelb, grün einerseits, und blau, violett andererseits, *quantitativ* genommen, ein Sprung statt; denn die erstere Gruppe nivellirt schon nicht mehr, wenn das Stadium des Bildes $\frac{1}{10}t$, und die zweite nivellirt noch, wenn dessen Stadium schon $20t$ ist. Inzwischen ist ein ähnlicher Sprung zwischen Grün und Blau auch bei anderen Wirkungen auf das Jodsilber als den in Rede stehenden bekannt;

das *Sonnenspectrum* zeigt ferner denselben Sprung, wenn man es auf Jodsilber oder ähnliche Silberverbindungen wirken läſst, und endlich kommt etwas Analoges sogar beim Auge vor. Wenn man das prismatische Spectrum zu zeichnen versucht, wie ich es oft genöthigt war, so ist man in groſser Verlegenheit die Gränze zwischen Roth, Orange, Gelb und Grün zu finden, und dieselbe Schwierigkeit findet bei der Gränzbestimmung zwischen Blau Violett statt. Es giebt für das Auge beim Spectrum nur eine scharfe, leicht anzugebende Gränze, und diese ist zwischen dem Blau und Grün, also gerade da, wo auch für das Jodsilber die scharfe Gränze liegt.

Das Voranstehende kann man noch in einem Punkte ergänzen. Es giebt nämlich farbige Gläser, die augenfällig kein homogenes Licht durchlassen, sondern verschiedene Strahlen aber mit einer vorherrschenden Färbung. Diese Gläser nun zeigen noch immer den Charakter, der den vorherrschenden Strahlen zukommt, nur nicht mehr so entschieden als die mehr homogenen Gläser derselben Art. Man wähle ein gelbes Glas, welches viel unzerlegtes Licht durchläſst, und also weiſslichgelb erscheint — eine Glasart, die sehr häufig ist. Diese Gläser standen in meinen Versuchen den grünen Gläsern nach, d. h. sie nivellirten Bilder auf jodirten Silberplatten, welche die grünen Gläser hätten hervortreten lassen. An einem Tage, wo die nöthige Zeit in der Camera obscura für das gewöhnliche Bild auf Jodsilber 90 Secunden betrug, war in dem zehnten Theil dieser Zeit das Bild für das grüne Glas vorhanden, während es den $\frac{1}{5}$ten bis $\frac{1}{6}$ten Theil dieser Zeit bedurfte, damit das Bild unter dem weiſslichgelben Glase nicht mehr nivellirt werde. Dieſs Resultat stand nicht im Zusammenhang mit der Brechbarkeit. Als ich jedoch mehrere solcher gelben Gläser zusammenlegte und dadurch ein intensiveres Gelb hervorbrachte, erschien unter ihrem Einfluſs das Bild schon, obgleich es nur $\frac{1}{11}t$ in der Camera obscura gelassen worden. Das Auge und die jodirte Silberplatte sind hier in

der vollkommensten Uebereinstimmung. Für beide verliert das gelbe Glas dadurch, dafs es auch Strahlen anderer Farben durchläfst, den Charakter eines gelben Glases noch nicht; dieser Charakter tritt für beide nur nicht so rein hervor. Legt man mehrere solcher Gläser zusammen, wodurch die Absorption der übrigen Strahlen vollständiger wird, so entsteht ein reineres Gelb, für das Auge nicht minder als für die jodirte Silberplatte. Würde man viele derselben zusammenlegen, so würde das transmittirte Licht für beide Reagentien sich dem Roth beträchtlich nähern.

Man sieht hieraus, dafs aus dem Umstande der nicht vollkommenen Homogenität des durch gefärbte Gläser gehenden Lichts noch keine Instanz gegen deren Brauchbarkeit und Anwendbarkeit zu entnehmen sey; diese Homogenität kann in einem beträchtlichen Grade fehlen, und man ist vor wesentlichen Irrthümern noch ganz sicher. Etwas anderes wird es, wenn man auf die angegebenen Zeiten $\frac{1}{30}t$, $\frac{1}{20}t$ u. s. w. ein absolutes Gewicht legen wollte, dann wären die Erinnerungen des Hrn. Herschel nöthig. Allein in dieser Weise ist es mir auch nicht bei gefallen die gefundenen Resulate zu benutzen.

In meinem ersten Aufsatz über den Procefs des Sehens u. s. w. habe ich angegeben, dafs ein aus der Camera obscura hervorgegangenes negatives Bild durch gelbe und grüne Gläser in ein positives Bild verwandelt werde, indem das geschwärzte Jodid wiederum in farbiges verwandelt wird, und das noch nicht afficirte sich dagegen schwärzt. Dieses Resultat ist es, von dem Hr. Herschel sagt, es sey für denjenigen vollkommen unverständlich (*perfectly unintelligible*), welcher die Wirkung der farbigen Strahlen am Prisma studirt habe. Hr. Herschel mufs mir erlauben anzunehmen, dafs dieser Vorwurf der Unverständlichkeit die Natur treffen solle, nicht meine Versuche. Denn diese sind vollkommen richtig. Eine Erklärung habe ich darüber nicht aufgestellt, und

die Frage nach der Verständlichkeit derselben also nicht angeregt. Diese positiven Bilder, welche ich damals nur unter den gelben und grünen Gläsern entstehen sah, habe ich in dem folgenden Aufsatz über das Latentwerden des Lichts auch *unter den übrigen farbigen Gläsern* hervorzubringen gelehrt. Diese Umkehrung des ursprünglich negativen Bildes in ein positives, ist folglich ein allgemeines Phänomen, das bestimmte Gesetze befolgt, die, wie ich zeigte, ebenfalls in einem einfachen Zusammenhang mit der Brechbarkeit der Strahlen stehen. Ich habe davon schon einige Anwendung gemacht, und werde in der Folge meiner Untersuchungen einen beträchtlichen Gebrauch davon machen. Da nun farbige Gläser aller Art die Umkehrung des negativen Bildes in ein positives bewirken, so ist es *a priori* schon unmöglich, dafs diese Umkehrung durch die prismatischen Farben gar nicht zu erreichen seyn sollte, wie Hr. Herschel zu glauben scheint, und so denke ich, dafs meine Versuche durch sich selbst gerechtfertigt seyen. Ich will auch gleich anführen, dafs die prismatischen Farben in dieser Beziehung in der That nichts anderes ergeben als die farbigen Gläser. Versichern kann ich ferner, dafs man, bei zweckmäfsigem Operiren, aus den ästhetisch unbrauchbaren negativen Bildern solch vollendete positive Bilder erhalten könne, dafs wenn sie sich den ersten Erfindern der Daguerreotypie ergeben hätten, es sehr zweifelhaft wäre, ob wir nicht die wichtige Entdeckung des Quecksilberdampfs dafür eingebüfst hätten. Ja, um Hrn. Herschel über diese positiven Bilder, die mir einen so harten Tadel zugezogen, vollkommen zufrieden zu stellen, führe ich aus später mitzutheilenden Untersuchungen schon hier an, dafs es mir gelungen ist, eine Art dieser positiven Bilder zu entdecken, *die so vollständig den gewöhnlichen, durch Quecksilberdampf gewonnenen Bildern gleicht*, dafs ich zu behaupten nicht anstehe, es wird schwer seyn, sie von einander zu unter-

scheiden, obgleich die meinigen blofs durch Licht, ohne irgend einen Dampf hervorgebracht werden.

Durch das Vorhergehende ist meine erste Behauptung erwiesen, dafs die farbigen Gläser mich nicht verleitet haben, Irrthum und Verwirrung in die Wissenschaft zu bringen, aus dem einfachen Grunde, weil ich sie so benutzte, dafs eine solche Fatalität unmöglich wurde. Es ist mir nicht unbekannt, dafs farbige Gläser kein homogenes Licht durchlassen; allein es schien mir unbedenklich besser, diese bedeutenden, und nach meiner Ansicht unumgänglichen, Hülfsmittel nicht von der Hand zu weisen, und dafür die Versuche und Schlüsse lieber so einzurichten, dafs man von diesem Uebelstand unabhängig werde.

ad 2. Ich komme jetzt zum Beweise der Behauptung, dafs die Farben des Spectrums der Sonne keine anderen Resultate liefern als die der farbigen Gläser.

Mir selbst konnte darüber kein Zweifel bleiben; inzwischen bringt es das Gewicht einer solchen wissenschaftlichen Autorität, wie Hr. Herschel sie in Anspruch zu nehmen berechtigt ist, mit sich, dafs ich seinen desfallsigen Anweisungen Folge gab. Ich operirte also, und zwar so anhaltend als es die schönen Tage dieses Frühjahrs erlaubten, mit dem Spectrum in der finstern Stube. Ich konnte, dasselbe zu fixiren, einen Heliostat nicht anwenden; allein die getroffene Einrichtung hielt das Spectrum so fest, dafs in dieser Beziehung die Versuche nichts zu wünschen übrig lassen. Aufserhalb des Fensterladens befand sich nämlich ein Glasspiegel, der zwei, von Innen zu leitende Bewegungen, um eine horizontale und verticale Axe, hatte. Ein Theil des reflectirten Sonnenlichts, welcher für das Prisma nicht gebraucht wurde, ging durch zwei feine senkrecht auf einander stehende Ausschnitte, und bildete sie in einiger Entfernung auf einer schwarzen Tafel ab. Auf dieser letzteren waren zwei Linien verzeichnet, dem Bilde der

Ausschnitte entsprechend, und der Spiegel wurde nun so dirigirt, dafs beide Arten von Linien sich deckten, oder vielmehr die gezeichneten Linien in der Mitte derselben standen. Abgesehen davon, dafs man während der Versuche, obgleich sie um Mittag angestellt wurden, die Hände fast nicht von den Schrauben lassen konnte, entsprach die Vorrichtung ihrem Zwecke so wohl, dafs man blofs durch Coïncidenz der Linien das Spectrum nach mehreren Stunden wieder identisch auf die frühere Stelle werfen konnte. Das vom Spiegel reflectirte Sonnenlicht ging nun durch ein langes geschwärztes Rohr, das an beiden Enden mit Ausschnitten versehen war. Das Zimmer war gut verfinstert, und die Sonnenstrahlen aufserdem noch durch mehrere schwarze, ausgeschnittene Schirme geleitet, um fremdes Licht abzuhalten. Das Prisma, worauf sie fielen, liefs zu wünschen übrig; es war zwar aus reinem Glase, aber nicht aus Flintglas, und hatte aufserdem nur einen brechenden Winkel von 45°. Das Spectrum fiel in einer Entfernung, wo keine weifse Mitte mehr vorhanden war, auf die jodirte Silberplatte, und da diese als Spiegel wirkt, so war es leicht, ihr diejenige Stellung zu geben, worin sie die farbigen Strahlen so viel wie möglich senkrecht empfing. Das Spectrum erschien dem Auge an beiden Enden wohl begränzt.

Diese Einrichtungen nährten anfangs in mir die Hoffnung, durch das Spectrum einige Fragen zu erledigen, die die farbigen Gläser nicht beantworten konnten; diese Hoffnung aber schwand schon nach den ersten Versuchen, und ich mufste es aufgeben, an dem Spectrum etwas Neues zu finden. Es zeigte sich nämlich bald, dafs die prismatischen Farben, die ich vor mir hatte, viel weniger rein oder homogen seyen, als meine guten farbigen Gläser, und die feineren Versuche wiesen überall im Spectrum unzerlegtes oder blaues, violettes Licht nach (diese Lichtarten unterscheiden sich, wie ich schon früher einmal

anführte, am Jodsilber nicht hinlänglich). Aus dem, was ich vorher mitgetheilt, ergiebt sich nämlich, dafs ein Bild im Stadium $\frac{1}{10}t$ für die rothen, gelben und grünen Strahlen schon vorhanden ist, und von einer gleichmäfsigen Beleuchtung mit Strahlen dieser Farben nicht mehr nivellirt werde. Die prismatischen Farben derselben Art liefsen aber das Bild in diesem Stadium nicht hervortreten, mindestens mit keiner Sicherheit. Gröfstentheils wurde es nivellirt, sogar unter den rothen Strahlen und noch aufserhalb derselben. Ueber dieses Nivelliren habe ich eine Bemerkung zu machen, die nicht übersehen werden darf, wenn man vor Täuschungen sicher seyn will. Wenn violettes, blaues oder unzerlegtes Licht ein Bild auf Jodsilber nivellirt, so geschieht das begreiflich nicht instantan, sondern bedarf nach Umständen einer gewissen Zeit. War die Platte dem nivellirenden Einflufs jener Strahlen nicht lange genug ausgesetzt gewesen, und bringt man sie in die Quecksilberdämpfe, so sieht man nachher eine eigenthümliche Art von schwarzem oder schwarzgrauem Bilde, auf dem diejenigen Theile, welche die stärkste Lichtwirkung erfuhren, am dunkelsten erscheinen. Diese Art Bilder kann mit keiner andern verwechselt werden, und giebt überall den deutlichen Beweis, dafs die Platte einem nivellirenden Einflufs unterlag, und nicht lange genug unterlag.

Wenn ich ein Bild im Stadium $\frac{1}{10}t$ dem prismatischen Spectrum ausgesetzt hatte, und dasselbe nachgehends in die Quecksilberdämpfe brachte, so entstand entweder gar kein Bild, oder das so eben beschriebene, im Verschw den begriffene. Dieses Resultat kommt gewifs zum Theil auf Rechnung dessen, dafs ich die prismatischen Farben nicht unvermischt genug anwandte, und es wäre möglich gewesen, diesen Uebelstand durch feinere Oeffnungen und eine zweckmäfsige Anwendung von Linsen sehr zu vermindern. Allein indem man sich durch solche Vorrichtungen einem einfachen Sonnenstrahl

nä-

nähert, vermindert man die Intensität der Farben sehr beträchtlich; man muſs die Versuche mit ihnen der Zeit nach sehr ausdehnen, und das führt einen Uebelstand anderer Art herbei, die verlängerte Wirkung des Sauerstoffs. Der Sauerstoff der Luft macht, wie ich gefunden habe, die Effecte des sichtbaren Lichts zurückschreiten, und dieſs ist um so mehr zu beachten, je früher die Stadien sind, in welchen das Bild sich befindet. Ich sah kein Mittel, dieser Alternative auf eine gehörige Weise zu entgehen, und so habe ich von feineren Versuchen am Spectrum abgestanden, und mich darauf beschränkt, meine Resultate an farbigen Gläsern zu bestätigen, welches dann auch vollkommen gelungen ist. Eine jodirte Silberplatte wurde nahe die richtige Zeit in der Camera obscura gelassen, und hierauf während 30 Minuten in's Spectrum gebracht. Unter den rothen, gelben und grünen Strahlen war hierauf das Bild (negatives) vollständig zu sehen, während es unter den blauen Strahlen nivellirt war, wie dieſs die farbigen Gläser in derselben Art ergeben haben würden. War die Platte unter denselben Umständen nur 15 Minuten im Spectrum gewesen, so war nachher am Bilde noch nichts zu sehen; es entstand jedoch in dem Quecksilberdampf an denjenigen Stellen, welche von rothen bis inclusive grünen Strahlen getroffen worden waren. Da die Wirkung der Farben nach 15 Minuten noch nicht kräftig genug hervortrat, so wandte ich Chlorjod an, um dem Silber eine gröſsere Empfindlichkeit zu geben. Die chlorjodirte Platte zeigte schon nach 10 Minuten deutliche negative Bilder unter rothen, gelben und grünen Strahlen, während blaue und violette Strahlen vollkommen nivellirt hatten. Versuche solcher Art habe ich mannichfach angestellt, und nichts anderes erhalten, als was die farbigen Gläser leichter und besser ergeben haben würden. Ich werde von ihnen nur noch zwei anführen, welche die Umkehrung eines negativen Bildes in ein positives beweisen. An einem Tage,

an welchem die richtige Zeit für das gewöhnliche Bild 7″ betrug, liefs ich eine chlorjodirte Platte 64 Minuten in der Camera obscura, also eine 500 Mal längere Zeit. Der Erfolg war ein stark entwickeltes, aber durchaus negatives Bild, wo also die am stärksten afficirten Stellen schwarz erschienen. Diese Platte wurde nun 30 Minuten im Spectrum erhalten, und zeigte hierauf überall, selbst wo die blauen Strahlen hingefallen, ein schönes positives Bild, ganz wie die farbigen Gläser es geliefert haben würden. Das vorher geschwärzte Jodchlorür war wiederum in farbiges verwandelt worden. In einem andern Versuche blieb die Platte nur die gewöhnliche Zeit in der Camera obscura, und hierauf 20 Minuten im Spectrum. Der Erfolg war ein negatives Bild an den Stellen, welche die Einwirkung der rothen, gelben und grünen Strahlen erfahren hatten; das Bild war inzwischen so weit entwickelt, dafs es durch den Quecksilberdampf nunmehr in ein positives Bild umgewandelt wurde.

Es ist sonach erwiesen, dafs die farbigen Strahlen des prismatischen Spectrums keine anderen Resultate ergeben als ich sie aus den farbigen Gläsern abgeleitet habe. Nur zeigten sich jene Strahlen, mindestens innerhalb meiner Versuche, nicht einmal so homogen als Licht, welches durch die besseren unter den gefärbten Gläsern gegangen war. Das Gelb des prismatischen Spectrums verhielt sich ähnlich, wie Licht, welches durch das vorher beschriebene weifslichgelbe Glas gegangen; beide zeigten im Allgemeinen noch den Charakter der gelben Strahlen, nur so entschieden nicht, wie ihn ein besseres gelbes Glas, oder mehrere dieser weifslichgelben zusammengelegt, gezeigt haben würden.

Wie schon gesagt, zweifele ich nicht, dafs man, mit Aufopferung der Intensität, die Farben des Spectrums reiner und homogener haben könne; aber von der andern Seite ist es doch hier am Ort, die so sehr wichtigen Versuche Brewster's mittelst absorbirender Me-

dien nicht zu vergessen, die die Newton'sche Voraussetzung von einfachen farbigen Strahlen sehr zweifelhaft machen. Zufolge dieser Versuche besteht das prismatische Spectrum bekanntlich überall aus den drei Grundfarben: roth, gelb, blau in verschiedenem Verhältnifs gemischt, und aufserdem aus Licht, welches dem Auge weifs erscheint. Mit Recht hielt Hr. Herschel, als er sein berühmtes Werk über das Licht schrieb, diese Versuche für bedeutend genug, um daselbst §. 506 zu äufsern:

> »Diese Erscheinungen leiten mit überzeugender Kraft zu dem Gedanken, dafs die Zerlegung des weifsen Lichts durch das Prisma nicht die einzige Zerlegungsart sey, und dafs die Verbindung zwischen der Brechbarkeit und der Farbe eines Strahls nicht so absolut streng ist, wie Newton angenommen. Die Farbe ist eine von den Lichtstrahlen erregte Empfindung, und da zwei verschiedene brechbare Strahlen doch rücksichtlich ihrer Farbe eine und dieselbe Empfindung hervorbringen, so ist wirklich auf den ersten Anblick keine Absurdität in der Annahme des Umgekehrten vorhanden, dafs nämlich zwei Strahlen, welche verschiedene Farbe zu haben scheinen, einerlei Brechungsverhältnifs besitzen. Es ist einleuchtend, dafs wenn diefs der Fall ist, so kann keine blofse Veränderung ihrer Richtung durch das Prisma u. s. w. sie trennen; würden sie aber durch ein Mittel, durch welches sie hindurchgehen, in verschiedenem Maafse absorbirt, so würde man eine Zerlegung des zusammengesetzten Strahls durch die Zerstörung des einen Theils erhalten. Diese Idee wurde von Brewster: *Transact. of the R. Soc. at Edinb. Vol. IX*, aufgestellt.«

Sollte es hiernach, darf ich wohl fragen, möglich seyn, meine Versuche mit farbigen Gläsern schon *a priori* zu verdammen?

ad 3. Ich komme nunmehr zu dem letzten Punkt, dafs die Methode des Hrn. Herschel, das prismatische

Spectrum anzuwenden, mir nicht brauchbar erscheint. Es würde mir nicht zustehn in dieser Weise über anzustellende Versuche abzuurtheilen, wenn ich auch hier mich nicht des Tadels zu erwehren hätte, den Hr. Herschel gegen meine Methode im Allgemeinen ausspricht. Er empfiehlt die seinige, und sie kann mir zu meinen Versuchen nichts nützen. Hr. Herschel läſst das Farbenspectrum auf empfindliche Papiere u. s. w. und in neuester Zeit auf das Daguerre'sche Jodsilber wirken, indem er das letztere nachgehends den Quecksilberdämpfen aussetzt. Was die ersteren Substanzen betrifft, so hat Ritter zu Anfang dieses Jahrhunderts die einfachste derselben, Hornsilber, so fleiſsig untersucht, daſs wir abwarten müssen, was diesen Untersuchungen Neues, die wissenschaftlichen Aufgaben Förderndes hinzugefügt werden wird. Meine früheren Versuche mit salpetersaurem Silberoxyd, Guajakharz u. s. w. luden sehr dringend dazu ein, meine Zeit an dergleichen Substanzen nicht zu verlieren. Was aber die Experimente betrifft, wo ein prismatisches Spectrum auf jodirtes Silber fällt, und wo nachher Quecksilberdampf angewandt wird, so gestehe ich meine Unfähigkeit, einzusehen, was im besten Falle davon zu erwarten seyn sollte. Wenn Licht irgend welcher Art, das unsichtbare mit eingeschlossen, auf das Silberjodid wirkt, so ertheilt es ihm die Eigenschaft, Quecksilberdampf zu reduciren und haften zu machen bis zu einem bestimmten Maximum. Von da ab nimmt ihm das Licht wieder diese Eigenschaft. Innerhalb dieser Periode hat das Jodid noch immer seine ursprüngliche Farbe behalten. Wenn also an zweien Stellen der Platte ein gleicher Niederschlag von Quecksilberdampf stattfindet, so können die Strahlen, die auf beide fielen, gleich intensiv gewirkt haben, oder ungleich. Es ist unmöglich und jedenfalls im hohen Grade schwierig, hierüber entscheiden zu wollen. Bei der Art, wie meine Versuche angestellt worden, ist diese Schwierigkeit nicht vorhan-

den, oder sie kann bei einiger Uebung leicht gelöst werden. Zweitens, wenn Jodsilber durch das Licht schon sichtbar verändert worden, so besteht die Aenderung darin, dafs die ursprüngliche Farbe desselben erst dunkler wurde und dann wieder heller. Wenn also zwei Stellen des Silberjodids weder ihre ursprüngliche Farbe haben, noch gerade geschwärzt sind, so können sie gleiche Wirkung vom Licht erfahren haben, oder ungleiche. Es ist nicht leicht das zu beurtheilen, und wird noch schwieriger, wenn das Jodid den Quecksilberdämpfen ausgesetzt wird; denn diese Dämpfe haben wegen der Natur ihres bekannten Lichts selbst einen beträchtlichen Einflufs auf die Farbe des Jodids. Bei meinen Versuchen ist wiederum diese Schwierigkeit nicht vorhanden. Drittens, das unafficirte gelbe Silberjodid ist in unterschweflichtsaurer Natron- und Kochsalzlösung leicht genug auflöslich. Wirkt das Licht darauf, so nimmt es dem Jodid diese Löslichkeit; schon das geschwärzte Jodsilber ist kaum mehr löslich, das ganz unlösliche werde ich später kennen lehren. Ist dieses Stadium erreicht und wirkt das Licht weiter, so verwandelt es das unlösliche Jodid nach und nach wieder in lösliches. Wenn folglich eine Platte, nachdem sie dem Spectrum und den Quecksilberdämpfen ausgesetzt gewesen, in unterschweflichtsaures Natron gebracht wird, so wird das Jodid an einzelnen Stellen ungleich aufgelöst werden; es werden im Allgemeinen gefärbte Stellen zurückbleiben, abhängig unter Anderem von der Dicke der ungelösten Schicht. Diese verschiedenen Substanzen haben noch aufserdem den Nachtheil, dafs sie die Masse des adhärirenden Quecksilbers falsch beurtheilen lassen, ein Umstand, der wahrscheinlich bewirkt, dafs sogar der sorgfältige Hr. Daguerre der Meinung war, das goldgelbe Jodid sey das zweckmäfsigste zur Darstellung seiner Bilder. Endlich habe ich noch anzuführen, dafs es nicht rathsam genannt werden kann, eine Platte dem gleichmäfsigen Strom von

nauigkeit beantworten zu können, liefs ich aus fünf Spiegelglasplatten einen langen viereckigen Trog zusammenkitten, dessen Querschnitt überall genau dasselbe Rechteck darstellt. An jedem Ende des Kastens war von der inneren Bodenfläche an eine Theilung in halben englischen Linien auf der schmalen verticalen Glaswand angebracht. Es konnte durch drei Fufsschrauben leicht bewirkt werden, dafs die eingegossene Flüssigkeit auf beiden Enden genau gleich hoch stand, also ihre Oberfläche der Bodenplatte parallel war. Längs der oberen Oeffnung des Kastens lief eine viereckige Stange dem Boden parallel hin, welche auf der oberen Seite ebenfalls in halbe Linien getheilt war, und an welcher zwei Hülsen verschoben und beliebig festgeklemmt werden konnten. Auf der unteren Seite derselben, an den gegen einander gewandten Enden dieser Hülsen, konnten Elektrodenplatten eingeklemmt werden, die fast genau die Weite des Querschnitts des Troges hatten, und in diesen senkrecht und einander parallel hinabreichten. Es wurde nun eine Hülse zuerst festgeklemmt, dann die andere gegen diese angeschoben, bis beide Elektrodenplatten sich berührten, und der Stand der zweiten Hülse an der Theilung abgelesen, diefs war der Nullpunkt der Entfernung d; dann wurde diese so verändert, dafs sie einen andern bestimmten Werth hatte, dann wieder einen andern u. s. w., ganz wie bei den früheren Versuchen. Da der Kasten überall genau denselben Querschnitt hatte, so konnten die Platten die Wände fast berühren, und doch noch frei hin und her geschoben werden. Die abgewandten Flächen der Elektrodenplatten wurden mit Wachs überzogen.

Die Versuche wurden nun für jede Höhe der Flüssigkeit ganz wie in den Paragraphen 9 bis 12 angestellt, in drei oder auch noch mehr Entfernungen, nur auch bei verschiedenen Höhen. In den folgenden Tabellen sind immer bereits die Differenzen $a - a_1$, d. h. die An-

gaben des Agometers ohne und mit der Flüssigkeitszelle, ganz wie früher angegeben. Stärke des Stroms $=10,1$. Schwefelsäure spec. Gewicht $=1,055$. 15,1 R. Agometer (B):

(A)

Höhe der Flüssigkeit.	$a-a_1$ für die Entfernungen						
	10.	15.	20.	25.	30.	60.	120.
10	20,601	22,352	24,417	26,316			
20	17,151		19,281		21,486		
30	16,246		17,829		19,368	33,300	
40	15,764		17,081		18,204		
50			16,537		17,303	19,703	24,522

Führen wir die Berechnung für jede Höhe der Flüssigkeit aus, so wie früher, so erhalten wir folgende Werthe für $L+\frac{p}{F}$ und λ:

Höhe der Flüssigkeit.	$L+\frac{p}{F}$.	λ.	Berechnetes λ.	Differenz.
10	16,930	0,371	0,442	+0,071
20	15,054	0,214	0,221	+0,007
30	14,584	0,154	0,147	—0,007
40	14,480	0,121	0,111	—0,010
50	15,002	0,078	0,088	+0,010

Wir finden also die Gröfse von $L+\frac{p}{F}$ unabhängig von der Gröfse der eingetauchten Elektrodenflächen; nur bei der geringsten Höhe von 10 halben Linien ist der Werth merklich stärker als für die übrige Höhe. Für letztere ist der Mittelwerth 14,78. Daraus schliefsen wir, wenigstens wenn die Gröfse der eingetauchten Elektrodenfläche 136,5 Quadratlinien überschreitet, Folgendes:

1) Existirt keine Polarisation ($p=0$), so ist der Widerstand des Uebergangs unabhängig von der Tiefe der Eintauchung der Elektrode.

2) Existirt kein Widerstand des Uebergangs ($L=0$), so ist die Polarisation eine von der Tiefe des Eintauchens der Elektroden unabhängige Gröfse.

3) Existirt sowohl ein Widerstand des Uebergangs, als auch eine Polarisation der Platten, so müssen beide constant seyn für jede Tiefe des Eintauchens.

Da der Werth von $L+\frac{p}{F}=14,78$ für den Strom 10,1 gefunden wurde, so ist der Werth m für den Strom $1=14,78\times10,1=149,278$ nach dem Agometer (B); folglich auf den Agometer (A) reducirt durch Multiplication mit 0,87 finden wir $m=129,87$, welches sehr gut mit dem für viel gröfsere Elektroden in No. 9 und 10, und mit ungefähr eben so grofsen in No. 8 stimmt, denn dort fanden wir die respectiven Werthe $=129,1$, 124,6 und 129,61, alle auf den Agometer (A) bezogen. Diefs ist ein neuer und, bei dem grofsen Unterschiede der eingetauchten Flächen (von 1,36 bis 20,63 Quadratzoll), vollständigerer Beweis der Unabhängigkeit von m, also auch von L und $\frac{p}{F}$, von der Gröfse der eingetauchten Flächen.

Nehmen wir die Widerstände der Flüssigkeit oder λ für die verschiedenen Höhen (mit Ausnahme der Beobachtung der Höhe 10), so erhalten wir im Mittel die Gröfse 4,38 als den Widerstand für die Höhe 1; diese Gröfse mit den Höhen dividirt, giebt den berechneten Widerstand λ unserer Tabelle, und die Differenzen von den früher bestimmten λ zeigen durch ihre Unbedeutendheit und ihre abwechselnden Zeichen, dafs die Widerstände der Flüssigkeit in der That den Querschnitten umgekehrt proportional sind. Nur die erste Beobachtung, wenn man sie mit hinzuzieht, giebt eine bedeutende Differenz. Bei geringen Oberflächen der Elektroden finden wir also sowohl für $L+\frac{p}{F}$, als auch für λ bedeutende

Abweichungen von den Resultaten der übrigen Oberflächen. Die folgenden beiden Versuchsreihen sind der so eben mitgetheilten Reihe (*A*) ganz analog, und also ohne weitere Erläuterung verständlich; die Zahlen in ihnen sind die Mittel aus zwei Reihen.

Platinelektroden. Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,050. 14,6 R.). Strom = 10,1. Agometer (*B*).

(*B*)

Höhe d. Flüssigkeit.	$a-a_1$ für die Entfernungen			$L+\frac{p}{F}$.	λ.	Berechnetes λ.	Differenz.
	10.	20.	30.				
10	21,727	25,959	30,225	17,486	0,4242	0,4792	+0,0550
30	15,951	17,638	19,007	14,322	0,1605	0,1592	−0,0008
50	14,837	15,955	16,857	13,755	0,1064	0,0958	−0,0106

Aus den Beobachtungen bei 30 und 50 halben Linien ergiebt sich der Mittelwerth von $L+\frac{p}{F}=14,038$ für den Agometer (*B*), folglich $m=141,78$ und für (*A*) $m=123,35$.

Platinelektroden. Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,015. — 15,8 R.). Strom = 10. Agometer (*H*).

(*C*)

Höhe der Flüssigkeit.	$a-a_1$ für die Entfernungen			$L+\frac{p}{F}$.	λ.	Berechnet λ.	Differenz.
	10.	20.	30.				
10	30,533	44,701	57,997	16,510	1,395	1,563	+0,168
30	19,155	24,859	30,001	13,356	0,566	0,521	−0,045
50	17,266	20,450	23,673	14,077	0,319	0,313	−0,006

Aus den Beobachtungen bei 30 und 50 folgt für $L+\frac{p}{F}$ der Mittelwerth $=13,716$; also für den Agometer (*A*) $m=120,54$.

14) Da sich aus allen Versuchen des vorigen Paragraphen ergab, dafs für die Höhe 10 der Werth von

$L + \frac{p}{F}$ merklich gröfser, der Werth von λ aber bedeutend geringer ausfiel, als aus den Versuchen für die übrigen gröfseren Höhen zu erwarten stand, so sind die folgenden Versuche angestellt, um den Einflufs einer zu geringen Gröfse der Elektroden noch besser zu ermitteln. Die Art der Versuche ist sonst genau wie früher.

Die Elektroden waren Platindrähte, die bis zum Boden des Glastrogs reichten, also dieselbe Tiefe des Eintauchens bei denselben Höhen der Flüssigkeit darboten, als die früheren Platten, während die eingetauchten Flächen geringer waren wegen des geringeren Durchmessers der Drähte $= 0''',35$. Schwefelsäure (spec. Gew. $= 1,050$; 15,4 R.). Strom 10. Agometer (B).

(A)

Höhe der Flüssigk.	$a - a_1$ für die Entfernungen			$L + \frac{p}{F}$.	λ.	Berechnet λ.	Differenz.
	10.	20.	30.				
10	26,991	29,831	33,517	24,011	0,3051		
30	19,122	21,013	21,988	17,838	0,1433	0,1445	+0,0012
50	17,283	18,132	19,019	16,409	0,0868	0,0864	−0,0004

Nach der angegebenen Gröfse des Durchmessers der Drähte läfst sich leicht finden, dafs die eingetauchten Oberflächen, wenn die Höhen der Flüssigkeit 10, 30, 50 waren, 5,59, 16,68 und 27,57 Quadratlinien betrugen, während die Gröfse der eingetauchten Fläche der früheren Elektroden bei der Höhe 10 schon 45,5 Quadratlinien betrug. Es ist daher den früheren Beobachtungen analog, wenn $L + \frac{p}{F}$ für alle drei Höhen gröfser ausfällt, als sie für Elektrodenflächen von 90 und mehr Quadratlinien, und dann constant für jede Fläche gefunden wurde.

In der folgenden Versuchsreihe dienten als Elektroden schmale Platinstreifen statt der Drähte, die an der abgewendeten Seite mit Wachs überzogen worden wa-

ren; ihre Breite war 2,5 Linien, welches also für die Höhe 1 der Flüssigkeit 1,25 Quadratlinien eingetauchter Fläche giebt. Die Säure war Schwefelsäure (spec. Gewicht 1,050; 15,4 R.). Der Strom 10. Agometer (B).

(B)

Höhe der Flüssigk.	$a-a_1$ für die Entfernungen			$L+\frac{p}{F}$.	λ.	Berechnet λ.	Differenz.
	10.	20.	30.				
10	24,452	28,962	33,230	19,983	0,4449	0,4789	+0,0340
30	18,818	20,463	21,841	17,218	0,1578	0,1596	+0,0018
50	17,333	18,426	19,296	16,278	0,0037	0,0968	−0,0077

Bei dem tiefsten Eintauchen der Elektroden oder bei der Höhe der Flüssigkeit $=50$ ist die eingetauchte Oberfläche $=62,5$; da bei dieser Tiefe der Werth von $L+\frac{p}{F}$ sich 16,278 ergab, also bedeutend stärker als beim Constantwerden dieser Werth zwischen 14 und 15, so folgt also, dafs auch bei dieser Eintauchungsfläche die Gränze der Constanz noch nicht erreicht worden ist; bei 136,5, haben wir früher gesehen, ist sie erreicht.

Wenn man die für Platinelektroden und Schwefelsäure erhaltenen Werthe von $L+\frac{p}{F}$, nach den Gröfsen der eingetauchten Elektrodenflächen, in englischen Quadratlinien ausgedrückt, ordnet, ohne Rücksicht auf die Verdünnung der Säure, da sie von dieser unabhängig sind, so findet man folgende Resultate, wo aus den für gleiche Flächen erhaltenen verschiedenen Werthen die Mittel genommen sind.

(*C*)

Eingetauchte Fläche.	$L+\frac{p}{F}$.	
5,59	24,011	Agometer (*B*)
12,50	19,983	
16,68	17,838	
27,57	16,409	
37,50	17,218	
45,50	16,975	
62,50	16,276	
91,00	15,054	
136,50	14,088	
182,00	14,480	
227,50	14,278	
2063,00	14,55	

Obgleich in dieser Reihe (*C*) einige Unregelmäfsigkeiten vorkommen, die man sich aber bei so verschieden geformten Elektroden, wie Platten und Drähte, wohl erklären kann, so ist doch deutlich zu ersehen, dafs die Werthe von $L+\frac{p}{F}$ bei Vergröfserung der eingetauchten Fläche jeder Elektrode bis auf etwa 1 Quadratzoll beständig abnehmen, dafs aber von dieser Gränze an $L+\frac{p}{F}$ einen constanten Werth erhält, wenigstens bis zu einer Vergröfserung der Elektrodenplatten von 20,63 Quadratzoll.

Alles dieses findet übrigens nur bei dem Strom 10,1 statt; die folgende Reihe scheint darzuthun, dafs die Constanz für schwächere Ströme schon bei geringerer Tiefe des Eintauchens eintritt, indessen müssen noch ausführlichere Versuche diesen Punkt vollständig erörtern. Schwefelsäure (spec. Gewicht 1,050. 15,4 R.), und die breite Platinelektrode wurde angewendet; die Flüssigkeit bis auf die Höhe $=10$ eingegossen. Die eingetauchte Fläche ist $=45,5$ Quadratlinien. Die Ströme waren 5°, 15° und 25° Ablenkung.

(*D*)

Strom-stärken.	$a - a_1$ für die Entfernung			λ.	$L + \frac{p}{F}$.	$L + \frac{p}{F}$ für den Strom $= 10,1$.
	10.	20.	30.			
26,71	9,994	12,229	15,320	0,2449	7,616	20,14
15,35	14,447	17,206	20,702	0,2913	11,568	17,59
5,01	33,097	36,408	38,835	0,3090	29,931	14,84

Die Zahlen in der letzten Columne sind aus der in der vorletzten dadurch berechnet, dafs man die Werthe von $L + \frac{p}{F}$ nach dem früheren den Strömen umgekehrt proportional setzt. Man sieht, dafs für den Strom 5,01 die Gröfse des Eintauchens $= 45,5$ ein Resultat giebt, welches dem Endwerth sehr nahe kommt, während bei dem nahezu doppelten Strom die Fläche dafür noch viel zu klein war. — Es scheint also, dafs die Gröfse der Elektrodenflächen, welche die Constanz der Werthe $L + \frac{p}{F}$ bedingt, eine in Bezug auf die Stärke des Stroms relative ist, und dafs es darauf ankommt, dafs für jeden unendlich kleinen Theil der Elektrodenfläche die Stärke des aus ihr austretenden Stromes, oder, mit andern Worten, dafs *die Intensität des Stroms* eine gewisse Gränze nicht übersteigen dürfe, damit die Gröfse $L + \frac{p}{F}$ constant bleibe.

15) Alle bisherigen Versuche über die Abhängigkeit der Gröfse $L + \frac{p}{F}$ von der Tiefe des Eintauchens der Elektroden wurden mit Platinelektroden in mehr oder minder verdünnter Schwefelsäure angestellt. Ich habe aufserdem drei Versuchsreihen für andere Fälle angestellt, nur um mich davon zu überzeugen, dafs auch hier die-

selben Gesetze gelten; die wirkliche Bestimmung der Gröfse $L+\frac{p}{F}$ mufs einer anderen sorgfältigeren Untersuchung überlassen bleiben. In den ersten beiden Versuchsreihen wandte ich bei denselben breite Platinelektroden, mit denen die Versuche der Nummer 13 angestellt wurden, Salpetersäure und Salzsäure an, bei der dritten aber tauchte ich Kupferelektroden in Schwefelsäure.

Platinelektroden mit Salpetersäure (1,025 und 15,4 R.). Strom 10,1.

(*A*)

Höhe d. Flüssigkeit.	$a-a_1$ bei den Entfernungen					$L+\frac{p}{F}$.	λ.	Berechnet λ.	Differenz.
	10.	20.	30.	40.	50.				
10	20,619	25,013	30,405	35,056		16,023	0,4700	0,5285	+0,0585
30	16,825	18,657	20,683	22,586		15,010	0,1832	0,1762	−0,0070
50	15,318		17,586		19,805	14,145	0,1132	0,1052	−0,0075

Platinelektroden und Salzsäure 6 Proc. nach Volum (1,015 bis 15,8 R.). Strom 10,1.

(*B*)

Höhe der Flüssigk.	$a-a_1$ bei d. Entfernungen			$L+\frac{p}{F}$.	λ.	Berechnet λ.	Differenz.
	20.	40.	60.				
20	19,087	25,747	31,855	12,562	0,3247	0,3116	+0,0131
30	16,546	20,687	24,875	12,399	0,2076	0,2078	−0,0002
40	15,570	18,560	21,915	12,520	0,1540	0,1558	−0,0018
50	14,785	17,225	19,587	12,359	0,1210	0,1247	−0,0037

Ku-

Kupferelektroden und Schwefelsäure 6 Proc. nach Volum (1,055 bis 15,1 R.). Strom 10,1.

(*C*)

Höhe der Flüssigk.	$a-a_1$ für d. Entfernungen			$L+\frac{p}{F}$.	λ.	Berechnet λ.	Differenz.
	20.	40.	60.				
10	13,26	20,88	28,77	5,61	0,388	0,433	+0,045
30	7,68	10,55	13,55	4,79	0,145	0,144	−0,001
50	6,34	8,26	10,09	4,43	0,095	0,087	+0,008

Die Reihe (*A*) zeigt, dafs auch für Salpetersäure der Werth von $L+\frac{p}{F}$ constant wird, sobald die Gröfse der eingetauchten Fläche einen Quadratzoll (welches bei der Höhe 30 der Fall ist) überschreitet. Ja selbst die Gröfse dieses constanten Werthes ist mit der für Schwefelsäure gefundenen übereinstimmend.

Die Reihe (*B*) zeigt die Constanz der Werthe von $L+\frac{p}{F}$ noch besser für alle vier Höhen; und der absolute Werth ist etwas geringer (im Mittel 12,5 statt 14,5).

Auch für Kupferelektroden und Schwefelsäure ergab sich für $L+\frac{p}{F}$, sobald die Fläche 1 Quadratzoll überschritten ward, ein nahezu constanter Werth; dieser Werth 4,4 ist aber mehr als drei Mal geringer als der für Platinelektroden. Dieser Werth stimmt mit den in ähnlichen Fällen (11. (*C*)) für viel gröfsere Elektroden und für denselben Strom erhaltenen (3,477 nach Agometer (*A*), also 4,0 nach (*B*)) sehr wohl überein, da die Natur der Kupferplatten leicht verschieden gewesen seyn könnte.

16) Als Endresultat aller obigen Versuche hebe ich nun folgende zwei Sätze hervor:

1) Der Leitungswiderstand des Uebergangs, wenn er

existirt, mufs den Stärken der Ströme umgekehrt proportional gesetzt werden.

2) Der Widerstand des Uebergangs, wenn er existirt, ist unabhängig von der Gröfse der eingetauchten Fläche, wenigstens, wenn diese eine gewisse Gränze überschreitet.

Wir haben bereits (No. 7) gesehen, dafs mit Annahme dieser Gesetze alle Erscheinungen sich eben sowohl durch einen Widerstand des Uebergangs, wie durch eine Polarisation der Platten, oder auch durch beide zusammen erklären lassen. Für die *Berechnung der Stromstärken* bei elektrolytischer Action ist es also völlig gleichgültig, welcher der drei Annahmen wir den Vorzug einräumen; die Resultate werden immer dieselben seyn, wenn wir nur jedesmal die aus Versuchen herzuleitenden Constanten im Sinne der angenommenen Hypothese bestimmen.

Für die *Theorie des galvanischen Stroms* oder für die Ermittlung der Gesetze solcher Erscheinungen desselben, die von dem *Widerstande der elektrolytischen Zelle* unmittelbar abhängen, wie die Wärme-Erscheinungen, ist es aber von der höchsten Wichtigkeit, die wahre Natur der Erscheinungen, die wir mit dem Namen des Widerstands des Uebergangs zu bezeichnen pflegten, kennen zu lernen. Nun scheint es mir aber klar zu seyn, dafs wir consequenter und mit den sonstigen Erscheinungen übereinstimmender handeln werden, wenn wir die Erscheinungen des sogenannten Widerstandsübergangs blofs einer *Polarisation der Platten* zuschreiben, und also das Wort: *Widerstand des Uebergangs* ganz aus der Nomenclatur des galvanischen Stroms streichen, aus folgenden Gründen:

1) Es ist consequent, für die Erklärung einer Erscheinung nicht zwei Ursachen anzunehmen, wenn eine dazu ausreicht; da nun eine Polarisation der Platten gewifs existirt, und dieselbe ausreicht, um die

Erscheinungen aller obigen Versuche zu erklären, so ist es consequent, sie als die alleinige Ursache anzusehen.

2) Der Charakter eines Widerstands in den Erscheinungen des galvanischen Stroms hat immer etwas Passives; es ist diesem Charakter entgegen, dafs ein solcher Widerstand von der Stärke des Stroms abhängen soll, und in der That finden wir solches auch bekanntlich nicht für feste Körper, noch für flüssige, wie wir aus den Werthen von λ in unseren obigen Versuchen sahen.

3) Alle sonstigen Widerstände gegen den galvanischen Strom sind den Querschnitten des Leiters umgekehrt proportional, sowohl bei festen als flüssigen Leitern, wie solches für letztere unsere Versuche ebenfalls beweisen (No. 13); der Widerstand des Uebergangs aber würde auch hiervon eine Ausnahme machen, wenigstens für Gröfse der Elektroden, die eine gewisse Gröfse überschreiten.

Diese Gründe veranlassen mich häufig, in Uebereinstimmung mit Ohm und Vorsselman de Heer, den Widerstand des Uebergangs ganz zu ignoriren und alle dahin gehörigen Erscheinungen einer blofsen Polarisation der Platte zuzuschreiben, für welche dann folgende Gesetze gelten:

1) Die Polarisation der Elektroden erfolgt augenblicklich in ihrer ganzen Stärke auf den Eintritt des Stroms.

2) Sie ist unabhängig von der Stärke des Stroms.

3) Sie ist unabhängig von der Gröfse der Elektroden, wenn diese eine gewisse, für stärkere Ströme bedeutendere Gröfse überschreitet.

4) Sie hängt ab von der Natur der Elektroden und der mit ihr in Berührung befindlichen Flüssigkeit, nicht aber von der Concentration derselben (z. B. der verdünnten Schwefelsäure).

Demnach ist die Formel für den Strom F, wenn er durch eine Flüssigkeitszelle geht, deren Widerstand λ ist, wenn die elektromotorische Kraft der gebrauchten Kette $=k$ (eigentlich der Unterschied ihrer elektromotorischen Kraft und der Polarisation der Platten der Kette selbst), ihr Widerstand $=L$ und die Polarisation der Platten $=p$ gesetzt wird:

$$F=\frac{k-p}{L+\lambda}.$$

(Wird vom Verfasser fortgesetzt.)

IV. *Ueber den Einfluſs des Drucks auf die Volta'sche Wasserzersetzung.*

Die Beobachtung, daſs eine einfache Kette von Daniell'scher Construction, versehen mit Platin-Elektroden in Wasser mit 0,1 Vol. Schwefelsäure, diese Flüssigkeit nicht merklich zersetzt und eine fortschreitende Abnahme ihres Stroms zeigt, führte Hrn. De la Rive auf die Idee, daſs diese Abnahme wohl von der Anhäufung der durch die Wasserzersetzung an den Elektroden angehäuften Gase herrühren möchte. Er brachte daher diese Elektroden unter die Luftpumpe, und sah wirklich in dem Maaſse als er evacuirte, sehr feine Gasblasen von dem Platin aufsteigen und den Strom an Stärke zunehmen. Die Zunahme war indeſs nur vorübergehend, und es bedurfte, wegen der starken Adhärenz der Gase, besonders des Wasserstoffgases, eines erneuten Pumpens, um den Strom wieder auf die frühere Stärke zu bringen. — Auf ähnliche Weise überzeugte er sich, daſs die fast gänzliche Wirkungslosigkeit einer verdünnten Schwefelsäure (mit $\frac{1}{70}$ Vol. conc. Säure) auf Kadmium und amalgamirtes Zink von dem anfänglich daran entwickelten und dann haften bleibenden Wasserstoffgas herrührt. So wie er über der Flüssigkeit ein Vacuum herstellte, trat an beiden Metallen eine lebhafte chemische Wirkung ein. (*Compt. rend. T. XVI p.* 772.)

V. *Neue Beobachtungen über die chemische Wirksamkeit der einfachen Kette und die Passivität des Eisens; von C. F. Schoenbein.*

(Aus einer Mittheilung an die Königliche Academie in München.)

Vor Kurzem machte ich einige Abhandlungen bekannt, in denen gezeigt wurde, 1) dafs der Grad der elektrolytischen Wirksamkeit einer einfachen Kette wesentlich bedingt werde von dem chemischen Verhältnifs, in welchem die Ione eines Elektrolyten entweder zu der Substanz der Elektroden der Kette, oder zu den die letzteren (Elektroden) unmittelbar umgebenden Materien stehen, und 2) dafs das Eisen, als positive Elektrode in verdünnter Schwefelsäure dienend, je nach Umständen entweder wie Gold, oder Platin, oder aber auch wie ein leicht oxydirbares Metall sich verhalten könne [1]).

So lange das Eisen als positive Elektrode in seinem normalen Zustande sich befindet, d. h. so lange es oxydirbar ist, wird es, wie jedes andere unedle Metall, eine lebhafte Wassertoffgasentwicklung an der negativen Elektrode der Zersetzungszelle veranlassen. Vermindert man aber die Oxydirbarkeit des Metalls, oder hebt man dieselbe gänzlich auf, so wird auch im gleichen Verhältnifs die Wasserelektrolyse geschwächt oder aufgehoben. Gemäfs den in den angeführten Abhandlungen gemachten Angaben kann ein als positive Elektrode dienender Eisendraht, der sich im passiven Zustande befindet, z. B. dadurch wieder activ oder oxydirbar gemacht werden, dafs man die Kette auf beliebige Weise für einige Augenblicke öffnet. Bei dem Wiederschliefsen derselben findet daher eine sehr lebhafte Wasserstoffgasentbindung an der negativen Elektrode statt, welche aber bald wie-

1) Annalen, Bd. LVII S. 55.

der aufhört, da das Eisen unter diesen Umständen wieder in den Zustand chemischer Unthätigkeit zurückkehrt.

Da das passive Eisen hinsichtlich seiner Volta'schen Eigenschaften dem Platin sehr ähnlich ist, so liefert eine Combination beider Metalle auch nur einen sehr schwachen Strom, oder was das Gleiche ist, entwickelt sich am Platin einer solchen Combination, wenn z. B. in verdünnte Schwefelsäure gebracht, keine merkliche Menge von Wasserstoffgas, während dagegen die Entwicklung dieses Elements ziemlich reichlich ist, wenn gewöhnliches Eisen mit Platin in Volta'scher Verbindung steht. Dieses verschiedenartige Verhalten des passiven und activen Eisens giebt ein bequemes Mittel an die Hand, die Veränderungen, welche das Metall hinsichtlich seiner chemischen oder Volta'schen Eigenschaften unter gewissen Umständen erleidet, ohne Hülfe des Galvanometers augenfällig zu machen.

Umwindet man das Ende eines gewöhnlichen Eisendrahts, das bestimmt ist in verdünnter Schwefelsäure als positive Elektrode einer einfachen Kette zu dienen, mit einem kleinen Stückchen dünnen Platindrahts, und schliefst man die Kette dadurch, dafs man dieses mit Platindraht umwickelte Ende des Eisendrahts in die erwähnte Flüssigkeit eintaucht, so wird am Platin, so lange die Kette geschlossen bleibt, kein Wasserstoffgas sich entbinden, und auch wird unter diesen Umständen an der negativen Elektrode der Kette nur wenig Gas sich entwickeln. Oeffnet man nun die Kette irgendwo in der Weise, dafs das mit Platin versehene Ende des positiven Eisendrahts ruhig in der verdünnten Schwefelsäure verbleibt, so tritt in dem Augenblick, wo diefs geschieht, noch keine Gasentwicklung an dem Platin ein, und es vergeht immer einige Zeit, bis jene beginnt. Schliefst man die Kette wieder, bevor die Gasentbindung am Platin des Eisendrahts sichtbar wird, so fällt auch die Wasserstoffentwicklung an der negativen Elektrode der Kette äufserst

schwach aus. Wartet man aber mit dem Schliefsen der letzteren so lange ab, bis Wasserstoffbläschen an dem mit dem positiven Eisendraht verbundenen Platin auftreten, dann tritt auch eine lebhafte Gasentwicklung an der negativen Elektrode in dem Augenblick ein, wo der Volta'sche Kreis geschlossen wird. Früheren Angaben zufolge dauert aber diese Entwicklung auch nur einige Secunden lang, und hat sie aufgehört, so sieht man an dem Platin des Eisendrahts kein Bläschen mehr aufsteigen.

Diese Versuche machen die Abhängigkeit der Elektrolyse von der chemischen, oder, wenn man lieber will, von der Volta'schen Beschaffenheit der positiven Eisenelektrode sehr augenscheinlich. So lange sich am Platin des Eisendrahts kein Wasserstoffgas zeigt, so lange kann auch keine merkliche Oxydation des Eisens stattfinden, so lange mufs dieses Metall passiv oder stark elektronegativ seyn, und eben so lange bleibt auch die Elektrolyse der Zersetzungsflüssigkeit unserer Kette so gut als unterdrückt. Die Elektrolyse tritt aber mit Lebhaftigkeit ein, sobald sich Wasserstoff an dem Platin des Eisendrahts zeigt, d. h. sobald dieser letztere sich zu oxydiren beginnt oder activ wird.

Sehr merkwürdig ist das Verhalten eines gewöhnlichen Eisendrahts, dessen eines Ende man mit einer Hülle von Bleihyperoxyd überzieht und sich seiner als der positiven Elektrode einer Kette bedient.

Für diejenigen, welche den Versuch wiederholen wollen, bemerke ich, dafs ein vollkommen tauglicher Versuchsdraht der fraglichen Art erhalten wird, wenn man einen gewöhnlichen Eisendraht als positive Elektrode einer mäfsig kräftigen Säule dreifsig Secunden lang etwa vier Linien tief in eine Bleizuckerlösung eintauchen läfst und nachher mit Wasser abspült. Wird nun das mit dem Hyperoxyd überzogene Ende des Eisendrahts als positive Elektrode einer einfachen Kette in verdünnte Schwefelsäure so eingetaucht, dafs diese Flüs-

sigkeit noch einen Theil des unbedeckten oder nackten Eisens umschliefst, so wird ein so beschaffener Draht gerade so sich verhalten, wie diefs ein Gold- oder Platindraht thun würde. Nicht nur entwickelt sich keine merkliche Wasserstoffgasmenge in dem Falle, wo mit dem Hyperoxydende die Kette geschlossen wird; man erhält auch das gleiche negative Resultat, wenn die Kette erst geöffnet und nach kürzerer oder längerer Zeit wieder geschlossen wird, während der Versuchsdraht in die verdünnte Schwefelsäure eintaucht. Bei Anwendung eines gewöhnlichen Eisendrahts als positive Elektrode, fällt, meinen früheren Angaben zufolge, das Ergebnifs ganz anders aus; es findet bei jedesmaligem Wiederschliefsen der Kette eine lebhafte Wasserstoffgasentwicklung an der negativen Elektrode statt. Die Thatsache verdient jedoch bemerkt zu werden, dafs die Elektrolyse des Wassers sofort lebhaft beginnt, wenn der präparirte Eisendraht innerhalb der verdünnten Schwefelsäure an einem nicht mit Hyperoxyd bedeckten Theile mit irgend einem leicht oxydirbaren Metalle, wie z. B. mit Zink, Zinn, Cadmium, Kupfer etc., berührt wird. Es hört jedoch die Gasentbindung an der negativen Elektrode wieder auf, sobald man die genannten Metalle von dem Versuchsdrahte entfernt. Wird mit dem letzteren ein Stück gewöhnlichen Eisens in Berührung gesetzt, so verursacht man zwar hierdurch auch eine lebhafte Gasentbindung an der negativen Elektrode; es dauert aber dieselbe nur wenige Augenblicke an, selbst in dem Falle, wo die Berührung zwischen dem Versuchsdrahte und dem gewöhnlichen Eisen nicht unterbrochen wird. Das letztere tritt nämlich unter diesen Umständen gleichfalls in den passiven Zustand, was mit anderen Metallen nicht geschieht, wenigstens nicht in einem merklichen Grade.

Das aufsergewöhnliche Verhalten des mit Bleihyperoxyd combinirten Eisendrahts findet indessen nur so lange statt, als an ihm jene Substanz mit Innigkeit haftet. Nach

einiger, und zwar ziemlich kurzer Zeit lockert sich dieselbe vom Draht ab; zum Theil wird sie auch aus leicht einzusehenden Gründen reducirt; und ist dieser Zustand einmal eingetreten, so verhält sich der Draht wie ein gewöhnlicher.

Eine erwähnenswerthe Thatsache ist folgende: Taucht der positive Zuleitungsdraht einer Kette und das eine Ende unseres Versuchsdrahts in ein Quecksilbernäpfchen ein, befindet sich das mit Bleihyperoxyd behaftete Ende des gleichen Drahts in der verdünnten Schwefelsäure der Zersetzungszelle, und ist die Kette offen, so kann man eine beliebige Anzahl gewöhnlicher Eisendrähte als positive Elektroden in die erwähnte Flüssigkeit einführen, ohne dafs beim Schliefsen der Kette die Wasserstoffgasentbindung an der negativen Elektrode selbst auch nur augenblicklich angefacht würde. Um diesen Zweck zu erreichen, hat man nur das eine Ende eines gewöhnlichen Eisendrahts zuerst in das besagte Quecksilbernäpfchen, und nachher das andere Ende desselben Drahtes in die Flüssigkeit der Zersetzungszelle einzutauchen. Wie viele Eisendrähte auch auf die angegebene Weise in den Volta'schen Kreis eingeführt werden mögen, so treten sie alle in den Zustand chemischer Unthätigkeit in der verdünnten Schwefelsäure, d. h. verhalten sich beim Schliefsen der Kette ganz wie Platindrähte. Entfernt man nun den Versuchsdraht aus der sauren Flüssigkeit, so beharren zwar die übrigen in ihr befindlichen Eisendrähte in ihrer Passivität, vorausgesetzt, die Kette bleibe geschlossen. Wird aber die letztere geöffnet und nach einigen Secunden wieder geschlossen, so findet in dem Augenblick, wo diefs geschieht, eine äufserst lebhafte Entbindung von Wasserstoffgas an der negativen Elektrode statt, die indessen auch wieder nur kurze Zeit andauert.

Stellt man den eben beschriebenen Versuch, anstatt mit gewöhnlichen Eisendrähten, mit Drähten aus Kupfer, Zinn, Cadmium u. s. w. an, so wird hierdurch eine leb-

hafte und andauernde Wasserstoffentwicklung an der negativen Elektrode der Kette eingeleitet. Es unterscheidet sich also das gewöhnliche Eisen in dieser Beziehung wesentlich von den übrigen leichter oxydirbaren Metallen.

Schon vor mehreren Jahren habe ich die Beobachtung gemacht, dafs ein gewöhnlicher Eisendraht, wenn mit Bleihyperoxyd Volta'sch combinirt, selbst in verdünnte Salpetersäure oder in eine Kupfervitriolauflösung gebracht werden kann, ohne dafs derselbe von jener Säure merklich angegriffen würde oder Kupfer aus besagter Lösung fällte. Mit Ausnahme des Silberhyperoxyds vermag keine andere elektro-negative Substanz die erwähnte Veränderung im Eisen hervorzubringen, d. h. einen so hohen Grad von Passivität in diesem Metalle zu erregen. Es ist unschwer einzusehen, dafs in dieser merkwürdigen Eigenschaft des Bleihyperoxyds die vorhin angeführten Thatsachen ihren nächsten Grund haben, dafs also dieses Hyperoxyd es ist, welches nicht nur den Versuchsdraht selbst, sondern auch die mit ihm Voltaisch verbundenen gewöhnlichen Eisendrähte passiv gegen die saure Flüssigkeit macht. Und eben diese Passivität des Eisens ist es wieder, welche die Elektrolyse des Wassers in der Zersetzungszelle in dem Augenblicke hemmt, wo die Kette geschlossen wird. Welcher Theorie über den Voltaismus wir auch huldigen mögen: der Einflufs, den das Bleihyperoxyd auf das Eisen ausübt, mufs uns höchst räthselhaft erscheinen. Es ist eine wohl bekannte Thatsache, dafs erstere Substanz einer der allerelektronegativsten Körper ist, und in dieser Beziehung selbst das Platin noch übertrifft. Man sollte daher auch voraussetzen dürfen, dafs ein Volta'sches Element, aus Eisen und dem besagten Hyperoxyd gebildet, ein viel wirksameres sey, als dasjenige was aus Eisen und Platin besteht; man sollte mit andern Worten vermuthen, dafs das Eisen, combinirt mit Bleihyperoxyd, in verdünnter

Schwefelsäure rascher sich oxydirt oder das Wasser elektrolysirt, als diefs unter den gleichen Umständene in Eisenplatinelement zu thun im Stande ist. Wie die Erfahrung lehrt, findet aber gerade das Gegentheil statt, und wird überhaupt in manchen Fällen die Oxydation des Eisens um so mehr gehemmt, je negativer die mit diesem Metalle combinirte Substanz ist.

Diese auffallende Thatsache hängt auf das Innigste zusammen mit den Erscheinungen, welche ich in meiner letzten Abhandlung über einen eigenthümlichen Zustand des Eisens, wie auch in meinen früheren Arbeiten über die Passivität dieses Metalls besprochen habe.

Es ist mir nicht bekannt, dafs bis jetzt Versuche angestellt worden sind in der Absicht, den Einflufs zu bestimmen, welchen auf das Stromresultat der einfachen Kette eine Elektrode ausübt, die mit der sie umgebenden Zersetzungsflüssigkeit selbst einen geschlossenen Volta'schen Kreis bildet. Da nun die chemischen Eigenschaften der Metallelektroden die Wirksamkeit einer Kette so wesentlich bedingen und erfahrungsgemäfs die natürliche Beschaffenheit der Oberfläche vieler Metalle, vorzüglich aber die des Eisens auffallend verändert wird, so ist es mehr als nur wahrscheinlich, dafs bei Anwendung bestimmter Volta'scher Combinationen als Elektroden und gewisser elektrolytischer Substanzen als Zersetzungsflüssigkeiten Stromresultate erhalten werden, welche man nach den bisherigen Theorien vorauszusehen nicht im Stande ist. Untersuchungen der angedeuteten Art dürften aber namentlich auch dazu führen, uns Aufschlüsse zu geben über die immer noch so dunklen Veränderungen, welche die Oberflächen metallischer Körper unter gewissen Umständen erleiden, und die das Eisen in so ausgezeichnetem Grade zeigt.

VI. *Ueber die bei Bildung von Chlor-, Brom- und Jodmetallen entwickelte Wärme; von Thomas Andrews.*

Prof. der Chemie an der Royal Belfast Institution.

(Mitgetheilt vom Hrn. Verf. aus den *Transact. of the Royal Irish Acad. Vol. XIX.*)

---

1) Zufolge der in einer früheren Abhandlung [1]) angefangenen Untersuchung beabsichtige ich in der gegenwärtigen, die verwickelten Wärme-Erscheinungen in Betracht zu ziehen, die bei Aenderungen im Aggregatzustand der sich verbindenden Körper auftreten. Aus solchen Untersuchungen allgemeine Schlüsse zu ziehen, ist ungemein schwierig, da die durch das Thermometer gemessene Temperatur-Aenderung allemal die Resultante von mehr als einer Ursache ist, von denen jede gesondert werden mufs, ehe sich die aus der chemischen Verbindung entspringende Wärme bestimmen läfst. Ich habe mich bemüht in den untersuchten Fällen so viele Data als möglich zur Lösung dieser interessanten Probleme zu liefern.

2) Um die während einer chemischen Verbindung entwickelte Wärme mit Genauigkeit messen zu können, ist es nöthig, dafs die Reaction sehr rasch vollzogen werde; und der Versuch wird auch sehr erleichtert, wenn die Action mit einfachem Contact ohne Anwendung äufserer Wärme beginnt. Diese Bedingungen erfüllt man vollständig, wenn Chlor, Brom oder Jod mit Zink oder Eisen in Berührung gesetzt werden und Wasser zugegen ist. Zum Gelingen des Versuchs ist die letztere Bedingung unumgänglich, da diese elementaren Körper bei gewöhnlicher Temperatur und im trocknen Zustande keine

1) Annalen, Bd. LIV S. 208.

Wirkung auf einander ausüben [1]). Das relative Verhältnifs des Wassers ist auch ein Gegenstand von Wichtigkeit. Es mufs in hinreichender Menge da seyn, um die entstehende Verbindung mit Leichtigkeit zu lösen, darf aber diese Menge nicht sehr überschreiten. Bei den folgenden Versuchen wandte ich gewöhnlich etwa 2,4 Gr. Wasser für jede in die Verbindung eingehenden 0,42 Gr. Chlor, 0,9 Gr. Brom und 1,5 Gr. Jod an. Trifft man diese Vorsicht und rührt die Mischung hurtig um, so wird die Reaction innerhalb weniger Secunden vollendet seyn.

3) Da unser Zweck ist, die bei der Verbindung wasserfreier Körper entwickelte Wärme zu bestimmen, und wir in Wirklichkeit nur das Resultat der Verbindung im Zustande wäfsriger Lösung erhalten, so ist zu-

1) Die allgemein in den chemischen Werken gegebene Beschreibung von der raschen Weise, in welcher Zink, Kupfer, Antimon etc. bei gewöhnlicher Temperatur sich mit Chlorgas verbinden, ist nur richtig, wenn das Gas im feuchten Zustande ist. Chlorgas, sorgfältig getrocknet, hat bei gewöhnlicher Temperatur der Atmosphäre durchaus keine Einwirkung auf Zink- oder Eisenfeilicht, oder auf das aus seinem Oxyd mittelst Wasserstoffgas reducirte Kupfer, obgleich, wie wohl bekannt, die Einwirkung höchst energisch ist, sobald Feuchtigkeit anwesend ist. Dagegen verbindet sich das trockne Gas augenblicklich mit Arsenik, Antimon und Phosphor. Dieser auffallende Unterschied scheint davon herzurühren, dafs die mit den ersteren Körpern gebildeten Verbindungen bei gewöhnlichen Temperaturen starr und sehr fix sind, während die mit Antimon und Arsenik flüssig und flüchtig sind. Auch das Phosphorchlorid ist sehr flüchtig. Ist jedoch die chemische Verwandtschaft sehr intensiv, so findet eine Verbindung statt, wenn auch das entstehende Product ganz fix und solid ist. So entzündet sich Kalium in trocknem Chlorgase; allein das gebildete Chlorid hemmt die Wirkung, bevor die gesammte Masse mit dem Metall in Verbindung getreten ist. Die Fluidität des Metalls übt ebenfalls einen wichtigen Einflufs auf das Zustandekommen der Verbindung aus, wie beim Quecksilber, welches sich langsam mit Chlor verbindet. Die vorstehenden Bemerkungen gelten auch von dem Verhalten des trocknen Broms, wenn es mit Metallen zusammengebracht wird.

vörderst offenbar nothwendig, eine Berichtigung wegen der aus dem Act der Lösung herstammenden Wärme anzubringen. Der Betrag dieser Berichtigung ist leicht aufzufinden, wenn man bestimmt, wie viel Wärme bei Lösung eines entsprechenden Gewichts der trocknen Verbindung in der normalen Proportion Wasser entwickelt wird. Wenn die gemischten Körper sich nicht in mehr als einem Verhältnifs mit einander verbinden, so bleibt blofs noch zu bestimmen, wie viel Wärme bei den im Laufe der Verbindung eintretenden Aenderungen des Aggregatzustandes entwickelt oder absorbirt wird. Unglücklicherweise vermögen wir nicht durch directe Versuche den Betrag dieser wichtigen Berichtigung aufzufinden.

4) Setzen wir nun:

A = Wärme, entwickelt während der Reaction von Chlor, Zink (im Ueberschufs) und Wasser.

B = Wärme, entwickelt bei der Lösung von $ZnCl$ in einer gleichen Proportion Wasser.

X = Wärme, entwickelt oder verschluckt während des Ueberganges der Bestandtheile von $ZnCl$ aus dem Aggregatzustande, in welchem sie sich befinden, des Chlors als Gas und des Zinks als Metall, in den Zustand, in welchem sie im trocknen Chlorzink vorhanden sind.

x = Wärme, entspringend aus der Vereinigung von Zink und Chlor.

Dann haben wir folgende allgemeine Gleichung:

$$x = A - B \pm X,$$

und bezeichnen wir die entsprechenden Werthe für Brom mit A', B', X', x' und für Jod mit A'', B'', X'', x'', so haben wir:

$$x' = A' - B' \pm X'$$
$$x'' = A'' - B'' \pm X''.$$

5) Die Klasse derjenigen Metalle, die mit Chlor, Brom und Jod mehr als eine Verbindung bilden, ist sehr zahlreich; allein keins derselben bietet solche Leichtig-

keit für die Untersuchung als das Eisen, auf welches ich demnach im vorliegenden Aufsatz meine Aufmerksamkeit beschränken werde. Gewöhnlich wird in chemischen Werken angegeben, dafs wenn Chlor, Brom oder Jod auf einen Ueberschufs von in Wasser schwebendem Eisenfeilicht einwirkt, eine Lösung von Chlorür, Bromür oder Jodür des Eisens gebildet werde. Diese Angabe giebt aber eine sehr unvollkommene Idee von der Reihe der successiven Phänomene, die wirklich stattfinden. In der That braucht man nur sorgfältig den Gang des Versuchs zu beachten, um zu finden, dafs zuerst eine Sesqui-Verbindung ($Fe_2 Cl_3$, $Fe_2 Br_3$, $Fe_2 J_3$) gebildet wird, welche späterhin, bei Verbindung mit einem neuen Atom Eisen, in die Proto-Verbindung ($Fe_2 Cl_3 + Fe$ etc.) übergeführt wird. Um diefs zu erweisen, braucht man nur die Flüssigkeit zu filtriren, ehe die Reaction beendet ist; man erhält dann eine rothe Lösung, die alle Eigenschaften einer Lösung eines Sesqui-Eisensalzes besitzt, und nach Abdampfung eine rothe zerfliefsliche Masse liefert. Der Versuch mag mit Chlor, Brom oder Jod angestellt werden: das Resultat ist dasselbe. Eine elegante Erläuterung einer ähnlichen Reihe von Veränderungen liefert die Wirkung des Chlorgases auf metallisches Zinn. Schüttelt man einen Ueberschufs von Zinnfeilicht mit etwas Wasser in einem mit Chlorgas gefüllten Glasgefäfs, bis die Farbe des Gases kaum verschwunden ist, und filtrirt dann sogleich, so wird die durchgehende Flüssigkeit, bei Eintröpfelung in eine Lösung von Quecksilberchlorid, nur eine schwache Opalescenz hervorbringen. Fährt man aber mit dem Schütteln nur einige Secunden nach dem Verschwinden des Chlorgases fort, so erzeugt die filtrirte Flüssigkeit in derselben Lösung einen dichten geronnenen Niederschlag.

6) Aus diesen Beobachtungen folgt, dafs die ursprüngliche Verbindungsstufe, welche die Theilchen des Chlors, Broms und Jods mit dem Eisen bilden, die durch

die Formeln $Fe_2 Cl_3$, $Fe_2 Br_3$, $Fe_2 J_3$ bezeichnete ist, und dafs die sogenannten Proto-Verbindungen in Wahrheit secundäre Verbindungen sind, gebildet durch Vereinigung der Sesqui-Verbindungen mit einem hinzugetretenen Atom Eisen ($Fe_2 Cl_3 + Fe$ etc.). Dieser Schlufs wird ferner durch die wohl bekannte Thatsache bestätigt, dafs wenn diese Substanzen sich bei höheren Temperaturen verbinden, immer die rothen oder Sesqui-Verbindungen gebildet werden [1]).

7) Setzen wir nun:

C = Wärme, entwickelt bei der Reaction von Chlor, Eisen (im Ueberschufs) und Wasser.

D = Wärme, entwickelt bei Lösung von $Fe_2 Cl_3$ in einem ähnlichen Verhältnifs Wasser.

E = Wärme, entwickelt bei der Verbindung des gelösten $Fe_2 Cl_3$ mit Fe.

Y = Wärme, entwickelt oder absorbirt während der Aenderung des Aggregatzustandes der Bestandtheile von $Fe_2 Cl_3$.

y = Wärme, entspringend aus der Vereinigung von Fe_2 mit Cl_3.

Bezeichnen wir auch, wie zuvor, die entsprechenden Werthe für das Brom mit C', D', E', Y', y' und für das Jod mit C'', D'', E'', Y'', y'', so werden die Werthe von y, y', y'' durch folgende Gleichungen gegeben seyn:

$$y = C - D - E \pm Y$$
$$y' = C' - D' - E' \pm Y'$$
$$y'' = C'' - D'' - E'' \pm Y''.$$

8)

1) Wenn die Ansicht, welche Fe Cl als primäre Verbindungsstufen betrachtet, vorgezogen wird, so ist die Annahme nöthig, dafs successiv drei Veränderungen eintreten, erstlich die Bildung der Verbindung $Fe_2 + Cl_2$, zweitens die Verwandlung derselben in $Fe_2 Cl_3$ durch Aufnahme von Cl, und drittens die Rückführung der letzteren in $Fe_3 Cl_2$ durch ihre Vereinigung mit Fe.

8) Nachdem ich somit die allgemeinen Formeln für die Verbindungswärme aufgestellt habe, will ich die Versuche beschreiben, durch welche die Werthe von *A*, *B*, *C* etc. bestimmt wurden.

9) Der zu diesen Versuchen angewandte Apparat bestand aus verschiedenen Theilen. Die Verbindung wurde bewerkstelligt in einem Gefäſse aus dünnem Glase von der in Fig. 7 Taf. II abgebildeten Gestalt. Wenn Chlor der Gegenstand des Versuches war, so füllte man dieſs Gefäſs mit dem Gase im feuchten Zustand, und brachte alsdann zwei sehr zarte Glaskügelchen, wie die Fig. 10 Taf. II, vorsichtig hinein. Eins dieser Kügelchen enthielt einen groſsen Ueberschuſs des Metalls im Zustande zarten Feilichts; das andere ein Gewicht Wasser, das nahe in den zuvor beschriebenen Verhältnissen genommen war. Andererseits, wenn mit Brom und Jod experimentirt wurde, brachte man Metall und Wasser in das Gefäſs selbst, während das sorgfältig abgewogene Brom oder Jod in einem der Kügelchen enthalten war. In allen Fällen wurde das Gefäſs durch einen guten Kork verschlossen und dieser durch Kitt luftdicht gemacht. In dem Kork wurde ein kleiner Bügel von Eisendraht befestigt, um das Glasgefäſs im Innern des Apparats in der gehörigen Lage zu halten. So vorbereitet, wurde das Gefäſs einige Zeit in Wasser von der geeigneten Temperatur herumgeführt und dann in das leichte Kupfergefäſs, Taf. II Fig. 8, gestellt, welches letztere man sogleich mit Wasser füllte und durch Aufschraubung seines Deckels verschloſs. Oben und unten hatte dieſs Kupfergefäſs Bügel von Kupferdraht, mittelst welcher es, ohne es mit der Hand zu berühren, aufgehängt werden konnte in der Mitte eines cylindrischen Gefäſses von Zinn, Fig. 9 Taf. II, das oben und unten einen Deckel hatte. Die ganze Vorrichtung wird man durch einen Blick auf Fig. 11 Taf. II leicht verstehen. In den Deckeln des Zinncylinders und des Kupfergefäſses befinden

sich entsprechende Oeffnungen, durch welche die Kugel eines empfindlichen Thermometers in das im letzteren Gefäfse enthaltene Wasser gesteckt werden konnte. Nach Herausziehen des Thermometers konnte die Oeffnung des Kupfergefäfses innerhalb zwei oder drei Secunden verschlossen werden, ohne diefs Gefäfs selbst zu berühren. Mittelst dieser Vorrichtung wurde das Kupfergefäfs mit seinem Inhalt in der Mitte eines Zinncylinders, aber ihn nicht berührend, in einer festen Stellung aufgehängt, während zugleich die Temperatur des Wassers jederzeit beobachtet werden konnte, ohne es aus seiner Stellung zu bringen. Ein grofses cylindrisches Gefäfs, das um seine kürzere Axe drehbar war, vervollständigte den ganzen Apparat. Man sieht ihn in Fig. 12 Taf. II.

10) Bei Anstellung einer Beobachtung wurde das Kupfergefäfs in den Cylinder gehängt, die Oeffnung in seinem Deckel verschlossen, der Apparat in eine horizontale Lage gebracht und dann vorsichtig bewegt (damit nicht die Glaskügelchen zerbrächen), bis das Kupfergefäfs mit seinem Inhalt durch und durch eine vollkommen gleichförmige Temperatur angenommen hatte. Nachdem diefs erfolgt war, wurde der Cylinder wieder in die in Fig. 11 Taf. II abgebildete Stellung gebracht, die Temperatur des Wassers sorgfältig aufgezeichnet und der Kork wieder aufgesteckt. Nun wurde er, damit die Glaskügelchen in demselben zerbrächen, plötzlich geschüttelt und sogleich darauf in das Innere des grofsen Cylinders, Fig. 12 Taf. II gebracht, wo das Ganze 5 bis 6 Minuten lang, von der Zeit der Temperatur-Beobachtung an, in rasche Rotation versetzt wurde. Dann ward er herausgenommen und die Temperatur des Wassers abermals beobachtet. Beim Brom und Jod blieb nun zur Vervollständigung des Versuchs nichts weiter zu thun als das Wasser in dem Kupfergefäfs zu wägen; allein beim Chlor war das ursprüngliche Volum des Gases zu bestimmen. Zu dem Ende wurde das Glasgefäfs in einen

Wassertrog gesetzt und der Kork abgezogen. Aus der Menge des eindringenden Wassers liefs sich das Volum des Chlors leicht bestimmen. Es ist wohl überflüssig hinzuzufügen, dafs jedesmal das ganze Volum des Chlors in die Verbindung eintrat, und dafs der kleine Rückstand aus atmosphärischer Luft bestand, die unvermeidlich mit den Kügelchen hineingekommen war.

11) Die Genauigkeit der Versuche dieser Art hängt grofsentheils davon ab, wie viel Wärme im Laufe des Versuchs von dem Apparat gewonnen oder verloren wird. In einem, von andern Wärmequellen entfernt aufgestellten Gefäfse werden die Gewinne und Verluste an Wärme offenbar einander gleich seyn für gleiche Unterschiede der Temperatur über und unter der der umgebenden Luft. Allein in dem oben beschriebenen Apparat ist wegen Nähe des Beobachters und wegen der Nothwendigkeit, den Zinncylinder beim Einsetzen in die Rotationsmaschine und Herausnehmen aus ihr anzufassen, dieser mittlere Punkt nicht mehr die Temperatur der Luft, sondern 1°,4 höher. Directe Versuche zeigten auch, dafs das Wasser seinen höchsten Punkt nahe in 45″ nach dem Zeitpunkt des Zerbrechens der Glaskügelchen erreicht hatte, und gewöhnlich verflossen 15″ von der Beobachtung der ersten Temperatur bis zu letzterem Moment. Wir können demnach annehmen, dafs das Wasser während 4′,5 auf seinem Maximum und während 15″ auf seinem Minimum ist. Nennen wir e den Ueberschufs der Endtemperatur über die der Luft, e' den Unterschied zwischen der ursprünglichen Temperatur und dieser, so wie R und R' die Berichtigungen wegen Abkühlung und Erwärmung des Apparats während respective der Perioden 4′,5 und 15″, so haben wir:

$$R = +(e - 1°,4) \times 0{,}049$$
$$R' = -(e + 1°,4) \times 0{,}003 + 0°,03.$$

12) Die constante Gröfse 0°,03 ist der Berichtigung hinzugefügt, als ein Ueberschlag für die Erwärmung, wel-

che der Apparat beim Zerbrechen der Kügelchen durch die Hand erlitt. Die Temperatur des Wassers ward gemeiniglich so abgepafst, dafs der mittlere Punkt zwischen der anfänglichen und der Endtemperatur einen halben bis ganzen Grad über der der Luft lag, die gesammte Berichtigung folglich allemal sehr klein war.

13) Der auf Wasser reducirte Werth der verschiedenen Theile des Apparats wurde mit möglichster Genauigkeit bestimmt. Die specifische Wärme des Kupfers und Messings des Kupfergefäfses wurde zu 0,095 angenommen, der des Glases des Glasgefäfses und der Kügelchen durch einen sorgfältigen Versuch zu 0,140. Leder, Kork und Kitt wurden nahe gleichwerthig 1,1 Gran Wasser gefunden, und die specifische Wärme der Lösung ward auch bei jedem Versuch bestimmt.

14) Bei Beschreibung der Versuche sind folgende Abkürzungen gebraucht: *Bar* = Barometerstand; *Luftt.* = Lufttemperatur; *Ta* = Anfangstemperatur des Wassers im Kupfergefäfs; *Te* = Endtemperatur desselben; *T.A* = Temperaturanwuchs berichtigt wegen Erwärmung und Abkühlung nach den zuvor gegebenen Formeln; *Aq* = Gewicht des Wassers im Kupfergefäfs; *W* = Gewicht des der Lösung der gebildeten Verbindung aequivalenten Wassers. Diefs wird gefunden durch Multiplication des absoluten Gewichts der Lösung mit ihrer specifischen Wärme, die auch gegeben ist; *G* = Gewicht des den Gefäfsen und andern zu jedem Versuche angewandten starren Substanzen aequivalenten Wassers.

15) Die Temperaturen sind in Graden der Fahrenheit'schen Skale gegeben, die Barometerstände in englischen Zollen, die Volume des Chlors in Kubikcentimetern, und die Gewichte des Wassers u. s. w. in Grammen; das Volum des Chlorgases erfordert eine Correction sowohl für die Feuchtigkeit als für Temperatur und Druck; ich habe angenommen, dafs 100 Kubikcentimeter trocknen Gases bei 32° und unter 29,92 Druck 0,317 Gramm wiegen.

Zinkverbindungen.

16) Zink und Chlor, $Zn + Cl + Aq$.

Bar	29″,47	29″,07	29″,97
Luftt	50°,70	48°,50	50°,80
Ta	47°,97	45°,22	49°,08
Te	55°,20	52°,18	54°,14
T. A.	7°,31	7°,03	5°,12
Aq	136,6 Gm.	143,0 Gm.	143,6 Gm.
W (spec. Wärme 0,76)	2,4	2,4	1,7
G	21,3	21,3	21,3
Cl	141^{cc},4	141^{cc},0	100^{cc},4
Verbindungswärme	2802°	2820°	2811°

Mittlere Wärme, bezogen auf Chlor als Einheit 2811°
Mittlere Wärme, bezogen auf Zink als Einheit 3086°.

Die erste Zahl giebt die Zahl von Graden an, um welche ein dem Chlor an Gewicht gleiche Menge Wasser durch die bei der Verbindung entwickelte Wärme erwärmt werden würde; und die zweite Zahl entspricht der Zahl von Graden für eine dem Zink an Gewicht gleiche Menge Wasser.

17) Zink und Brom, $Zn + Br + Aq$.

Luftt	63°,40	64°,10	68°,3
Ta	61°,30	62°,07	66°,12
Te	66°,94	66°,91	71°,12
T. A.	5°,70	4°,87	5°,03
Aq	152,8 Gm.	155,0 Gm.	158,4 Gm.
W (spc. Wärme 0,62)	2,3	2,0	2,1
G	19,4	19,4	19,4
Br	0,936	0,806	0,847
Verbindungswärme	1063°	1066°	1068°

Mittlere Wärme, bezogen auf Brom als Einheit 1066°
Mittlere Wärme, bezogen auf Zink als Einheit 2586°.

18) Zink und Jod, $Zn + J + Aq$.

Luftt	64°,0	63°,80	38°,4
Ta	61°,08	60°,50	36°,74
Te	66°,72	67°,67	42°,42
T. A.	5°,66	7°,24	5°,77

Aq	159,5 Gm.	161,5 Gm.	129,1 Gm.
W (spc. Wärme 0,56)	3,8	4,9	3,2
G	19,7	19,8	21,6
J	2,372	3,084	2,000
Verbindungswärme	436°,7	436°,2	444°,0

Mittlere Wärme, bezogen auf Jod als Einheit 439°
Mittlere Wärme, bezogen auf Zink als Einheit 1720°.

19) Um in den vorstehenden Fällen die aus dem Lösen der Verbindung entspringende Wärme zu ermitteln, wurden Portionen von jeder, sorgfältig getrocknet, in die dünnen Glaskugeln gebracht und das Gewicht derselben sorgfältig bestimmt, während das normale Verhältnifs Wasser zum Lösen derselben in das Glasgefäfs gebracht ward.

20) Zinkchlorid und Wasser, Zn Cl + Aq.

Luftt	36°,90	37°,20
Ta	35°,71	36°,05
Te	39°,00	38°,72
T. A	3°,29	2°,63
Aq	131,4 Gm.	129,9 Gm.
W (spec. Wärme 0,76)	10,6	8,4
G	21,7	21,7
Zn Cl	3,516	2,750
Verbindungswärme	292°	292°

Mittlere Wärme, bezogen auf Chlor als Einheit 292°
Mittlere Wärme, bezogen auf Zink als Einheit 320°

21) Zinkbromid und Wasser, Zn Br + Aq.

Luftt	54°,00	55°,50
Ta	53°,86	55°,35
Te	56°,36	57°,41
T. A	2°,51	2°,06
Aq	153,9 Gm.	154,9 Gm.
W (spec. Wärme 0,62)	9,1	7,7
G	19,4	19,4
Zn Br	5,077	4,310
Verbindungswärme	127°	122°

Mittlere Wärme, bezogen auf Brom als Einheit 124°,5
Mittlere Wärme, bezogen auf Zink als Einheit 302°.

22) Zinkjodid und Wasser, $ZnJ + Aq$.

Luftt	58°,60	59°,10	38°,4
Ta	58°,02	59°,12	37°,58
Te	59°,07	60°,21	40°,12
T. A	1°,02	1°,06	2°,52
Aq	159,1 Gm.	159,6 Gm.	125,6
W (spc. Wärme 0,56)	4,8	5,0	10,7
G	19,1	19,6	21,6
Zn J	3,52	3,92	8,42
Verbindungswärme	66°,5	62°,6	59°,3

Mittlere Wärme, bezogen auf Jod als Einheit 62°,8
Mittlere Wärme, bezogen auf Zink als Einheit 246°

Eisenverbindungen.

23) Eisen und Chlor, $Fe_2 + Cl_3 + Aq + Fe$.

Bar	30″,07	29″,97	29″,08
Luftt	50°,50	50°,50	48°,00
Ta	47°,47	47°,67	45°,78
Te	53°,78	54°,08	51°,93
T. A	6°,36	6°,47	6°,23
Aq	133,8 Gm.	143,9 Gm.	143,9 Gm.
W (spc. Wärme 0,74)	2,2	2,4	2,4
G	21,1	21,3	21,4
Cl	131cc,7	141cc,5	141cc,5
Verbindungswärme	2503°	2534°	2505°

Mittlere Wärme, bezogen auf Chlor als Einheit 2514°
Mittlere Wärme, bezogen auf Fe_2 als Einheit 4921°.

24) Es ist wohl zu beachten, dafs die genommene Einheit hier nicht, wie beim Zink, das Ganze des gelösten Eisens ist, sondern nur zwei Drittel davon, weil das übrigbleibende Drittel, wie schon erinnert, nicht direct mit dem Chlor in Verbindung tritt.

25) Eisen und Brom, $Fe_2 + Br_3 + Aq + Fe$.

Luftt	64°,10	49°,00
Ta	61°,81	47°,52

Te	66°,89	53°,55
T. A	5°,10	6°,14
Aq	155,3 Gm.	147°,4 Gm.
W (spec. Wärme 0,60)	2,4	2,7
G	19,4	19,4
Br	0,994	1,145
Verbindungswärme	909°	909°

Mittlere Wärme, bezogen auf Brom als Einheit 909°
Mittlere Wärme, bezogen auf Fe_2 als Einheit 3933°.

26) Eisen und Jod, $Fe_2 + J_3 + Aq + Fe$.

Luftt	63°,40	63°,20	38°,10
Ta	61°,04	50°,30	36°,32
Te	65°,99	65°,83	41°,44
T. A	4°,97	5°,55	5°,17
Aq	157,7 Gm.	162,1 Gm.	126,1 Gm.
W (spc. Wärme 0,54)	4,2	4,8	3,6 Gm.
G	19,6	19,5	21,6
J	2,752	3,151	2,360
Verbindungswärme	327°,8	328°,3	331°,5

Mittlere Wärme, bezogen auf Jod als Einheit 329°,2
Mittlere Wärme, bezogen auf Fe_2 als Einheit 2299°.

27) Der Zweck, der in den drei folgenden Tafeln auseinandergesetzten Versuche war, die Wärme zu bestimmen, welche sich entwickelt, wenn Lösungen des Sesquichlorids, Sesquibromids und Sesquijodids von Eisen durch Schütteln mit einem Ueberschufs von Eisen in Lösungen von Proto-Verbindungen verwandelt werden. Das Sesquichlorid des Eisens, erhalten durch Wirkung des trocknen Chlorgases auf erhitztes Eisen, war in dem Glasgefäfs in einer, wie gewöhnlich, abgepafsten Menge Wasser gelöst und ein Ueberschufs von Eisen war in eins der kleinen Kügelchen gebracht. Um mir bestimmte Mengen vom Sesquibromid und Sesquijodid des Eisens zu verschaffen, war ich genöthigt eine andere Methode zu Hülfe zu nehmen, da ich es unmöglich fand, diese Verbindungen im trocknen Zustande zu erhalten. Zuerst versuchte ich, einen Ueberschufs von Brom oder

Jod zu Lösungen der Proto-Verbindungen von bekannter Stärke hinzuzufügen; allein als ich den Ueberschufs durch Erwärmung vertreiben wollte, fand ich es, selbst beim Eisensesquibromid, schwierig, die Zersetzung der Sesqui-Verbindung zu verhüten, wenn die Lösung concentrirt war. Endlich ward der Zweck sehr vollständig und leicht erreicht dadurch, dafs ich gewogene Mengen von Brom oder Jod zu Lösungen des Protobromids oder Protojodids setzte, die mehr als das Doppelte der hinzugefügten Menge an Brom und Jod enthielten. Dafs von den Proto-Lösungen mehr angewandt wurde als das Brom oder Jod in den Zustand der Sesqui-Verbindungen zu verwandeln vermochte, hatte den Zweck, die Möglichkeit der Anwesenheit von freiem Brom oder Jod zu verhindern; und da die Resultate dieselben waren, der Ueberschufs der Proto-Lösung mochte gröfser oder kleiner seyn, so störte diefs offenbar den Erfolg des Versuchs durchaus nicht. Bei Reduction der Resultate haben wir demnach zu erinnern, dafs die gebildete Sesqui-Verbindung das Dreifache der hinzugesetzten und in den Tafeln mit Br×3 und J×3 bezeichneten Menge von Brom und Jod enthielt.

28) Eisen-Sesquichlorid und Eisen, $Fe_2 Cl_3 Aq + Fe$.

Luftt	61°,80	62°,50	43°,00
Ta	61°,85	61°,35	41°,21
Te	63°,34	64°,29	45°,45
T. A	1°,46	2°,92	4°,25
Aq	132,8 Gm.	144,3 Gm.	151,4 Gm.
W (spc. Wärme 0,73)	3,0	6,8	10,4
G	21,8	21,4	19,9
$Fe_2 Cl_3$	0,856	1,895	2,900
Verbindungswärme	406°	402°	402°

Mittlere Wärme, bezogen auf Chlor im Cl_3 als Einheit 402°,5

Mittlere Wärme, bezogen auf Eisen im Fe_2 als Einheit 788°.

29) Eisensesquibromid und Eisen, $Fe_2 Br_3 Aq + Fe$.

Luftt	44°,40	46°,70	47°,20
Ta	44°,46	46°,23	45°,77
Te	46°,68	49°,02	50°,84
T. A	2°,23	2°,81	5°,14
Aq	152,6 Gm.	152,4 Gm.	152,1 Gm.
W (spc. Wärme 0,60)	6,3	7,3	12,9
G	19,6	19,6	19,6
Br×3	2,163	2,739	5,199
Verbindungswärme	184°,0	183°,9	182°,5

Mittlere Wärme, bezogen auf Brom im Br_3 als Einheit 183°,5

Mittlere Wärme, bezogen auf Eisen im Fe_2 als Einheit 794°.

30) Eisensesquijodid und Eisen, $Fe_2 J_3 Aq + Fe$.

Luftt	47°,40	47°,00	51°,10
Ta	46°,41	46°,87	50°,15
Te	49°,22	49°,24	54°,66
T. A	2°,80	2°,38	4°,58
Aq	151,2 Gm.	150,5 Gm.	146,8 Gm.
W (spc. Wärme 0,54)	9,1	6,8	17,7
G	20,0	19,9	19,8
J×3	4,497	3,741	7,596
Verbindungswärme	112°,3	112°,8	111°,1

Mittlere Wärme, bezogen auf Jod im J_3 als Einheit 112°,1
Mittl. Wärme, bezogen auf Eisen im Fe_2 als Einheit 783°.

31) Zur Vervollständigung dieses Theils der Untersuchung bleibt nur noch übrig die Wärme zu bestimmen, welche bei Lösung des Sesquichlorids, Sesquibromids und Sesquijodids von Eisen im Wasser entwickelt wird. Diefs gelang mir nur beim Sesquichlorid, da, wie schon erwähnt, alle meine Versuche zur Erhaltung der beiden anderen Verbindungen im wasserfreien Zustande mifsglückten. Selbst eine concentrirte Lösung des Eisensesquibromids läfst beim Abdampfen Brom entweichen. Wird die Abdampfung bis zur Trockenheit fortgesetzt,

und die trockne Masse genau bis zum Schmelzpunkt erhitzt, so bleibt eine rothe Substanz zurück, bestehend aus einem Atom Protobromid und einem Atom Sesquibromid (Fe_4Br_5). Als eine Annäherung für die Wärme, welche beim Lösen dieser Verbindung entwickelt werden würde, kann man indefs annehmen, dafs sie zu der beim Lösen des Eisensesquichlorids entwickelten Wärme in derselben Beziehung stehe, welche, wie schon nachgewiesen, bei den analogen Zinkverbindungen stattfindet (20, 21, 22).

32) Eisensesquichlorid und Wasser, Fe_2Cl_3+Aq.

Luftt	60°,5	41°,4
Ta	60°,2	41°,02
Te	61°,93	42°,10
T. A	1°,68	1°,04
Aq	132,8 Gm.	120,4 Gm.
W	2,7	1,6
G	21,7	19,3
Fe_2Cl_3	0,856	0,504
Verbindungswärme	466°	441°

Mittlere Wärme, bezogen auf Chlor im Cl_3 als Einheit 453°

Mittlere Wärme, bezogen auf Eisen im Fe_2 als Einheit 887°.

33) Aus dem eben angegebenen Grundsatze können wir, als eine rohe Annäherung, schliefsen, dafs die bei Lösung des Eisensesquibromids entwickelte Wärme (bezogen auf Eisen als Einheit) seyn würde 837°, und die bei Lösung des Sesquijodids entbundene 682°.

34) Substituiren wir nun die durch vorstehende Versuche erhaltenen Zahlenwerthe für die bekannten Gröfsen in den zuvor gegebenen Gleichungen, so erhalten wir:

$$x = 3086° - 320° \pm X \qquad (16\ ;\ 20)$$
$$x' = 2586° - 302° \pm X' \qquad (17\ ;\ 21)$$
$$x'' = 1720° - 246° \pm X'' \qquad (18\ ;\ 22)$$

$$y = 4921^\circ - 887^\circ - 788^\circ \pm Y \qquad (23\ ;\ 32\ ;\ 28)$$
$$y' = 3933^\circ - 837^\circ - 794^\circ \pm Y' \qquad (25\ ;\ 33\ ;\ 29)$$
$$y'' = 2299^\circ - 682^\circ - 783^\circ \pm Y'' \qquad (26\ ;\ 33\ ;\ 30).$$

Aus diesen Gleichungen folgern wir:

$$x \text{ oder } Zn + Cl = 2766^\circ \pm X$$
$$x' \text{ oder } Zn + Br = 2284^\circ \pm X'$$
$$x'' \text{ oder } Zn + J = 1474^\circ \pm X''$$

$$y \text{ oder } Fe_2 + Cl_3 = 3246^\circ \pm Y$$
$$y' \text{ oder } Fe_2 + Br_3 = 2302^\circ \pm Y'$$
$$y'' \text{ oder } Fe_2 + J^3 = 834^\circ \pm Y''.$$

35) Man mufs sich erinnern, dafs jeder der Buchstaben X, X' etc. zwei unbekannte Gröfsen bezeichnet: erstlich, die Temperaturänderung aus der Aenderung des Aggregatzustandes der Metalltheilchen bei dem Uebergange aus ihrem gewöhnlichen Zustand in den, in welchem sie im trocknen Salz vorhanden sind; und zweitens die Temperaturänderung aus der ähnlichen Aenderung des Aggregatzustandes des elektro-negativen Elements. Der wirkliche Werth dieser Gröfsen kann nicht durch directe Versuche bestimmt werden; allein es ist wahrscheinlich, dafs für die Combinationen desselben Metalls die Unterschiede zwischen X, X', X'' und zwischen Y, Y', Y'' hauptsächlich aus der Aenderung des Aggregatzustandes nicht des metallischen, sondern des elektro-negativen Elements entspringen. Da nun die Wärme, welche aus der Verdichtung des Chlors vom Gaszustande zu dem, was vielleicht starrer Salzzustand (*saline solide state*) genannt werden kann, hervorgeht, weit gröfser ist als die, welche aus dem Uebergange des flüssigen Broms oder starren Jods in denselben Zustand entspringt, so würde es ein Gegenstand von grofsem Interesse seyn, die Wärme zu bestimmen, welche beim Uebergange dieser Körper aus einem physikalischen Zustand in den andern entwickelt oder verschluckt wird; sie würde uns befähigen, die Verbindungswärme eines

jeden Körpers in einem und demselben physischen Zustand zu vergleichen. Bis jetzt habe ich diefs nur bei der Solidification des Broms versucht, und als das Resultat eines sehr unvollkommenen Versuchs kann ich angeben, dafs die Wärme, welche beim Uebergange dieser Substanz aus dem flüssigen in den starren Zustand entwickelt wird, hinreichend ist, ein gleiches Gewicht Wasser um 24° zu erwärmen. Der Betrag dieser Wärme ist offenbar zu gering, um die in den Unterschieden von x' und x'', von y' und y'' beobachteten Unterschiede zu erklären. Es folgt daraus, dafs Brom und Jod, in demselben physischen Zustand, sehr ungleiche Wärmemengen bei ihrer Verbindung mit Metallen entwickeln.

36) Aus dem Vergleich der Zahlen, welche in vorstehenden Versuchen (28, 29, 30) für die Wärme hergeleitet ist, welche entwickelt wird, wenn die Eisensesqui-Verbindungen durch Aufnahme der Hälfte ihres Eisengehalts in die entsprechenden Proto-Verbindungen verwandelt werden, geht der sehr interessante allgemeine Satz hervor, dafs, bezogen auf das eintretende Eisen als Einheit, die entwickelte Wärme bei allen diesen Verbindungen dieselbe ist. In der That haben wir:

$$Fe_2\,Cl_3\,Aq + Fe = 788^\circ$$
$$Fe_2\,Br_3\,Aq + Fe = 794^\circ$$
$$Fe_2\,J_3\,Aq + Fe = 783^\circ.$$

Die kleinen Unterschiede dieser Zahlen liegen gänzlich innerhalb der Gränzen der unvermeidlichen Beobachtungsfehler, und lassen keinen Zweifel an der Richtigkeit des aufgestellten Satzes übrig.

37) Ich hoffe künftig Gelegenheit zu haben, eine bereits angefangene ausgedehntere Reihe von Versuchen über die Wärme zu beschreiben, die bei Verbindung anderer Elemente mit Chlor, Brom und Jod entwickelt wird; bis zu jener Gelegenheit werde ich jede fernere allgemeine Bemerkung über die vorstehenden Resultate

versparen. Mittlerweile lassen diese sich folgendergestalt recapituliren:

1) Die bei Verbindung einer gegebenen Menge Zink mit Chlorgas entwickelte Wärme ist hinreichend ein gleiches Gewicht Wasser, um 2766° in seiner Temperatur zu erhöhen, während die bei Verbindung desselben Metalls mit Brom und Jod entwickelte Wärme jenes respective um 2284° und 1474° erwärmen würde.

2) Die Wärme, entwickelt bei der Verbindung des Eisens mit Chlor, Brom und Jod (die immer unter der Form Fe_2Cl_3, Fe_2Br_3, Fe_2J_3 stattfindet) reicht hin ein gleiches Gewicht Wasser um respective 3246°, 2302° und 834° zu erwärmen.

3) Wenn Lösungen des Sesquichlorids, Sesquibromids und Sesquijodids durch Aufnahme von Eisen in Proto-Verbindungen verwandelt werden, so wird bei allen, für eine gleiche Menge Eisen, eine gleiche Menge Wärme entwickelt.

VII. *Ueber die bewegende Kraft der Wärme; von E. Clapeyron.*

Ingenieur des Mines.

(Aus dem *Journ. de l'ecole polytechnique*, *T. XIV* (1834) *p.* 170. Dieser bisher nur von Wenigen (unter andern von Suerman; Annalen, Bd. XXXXI S. 491) beachtete Aufsatz schien seiner Wichtigkeit wegen noch jetzt ein volles Recht zur Aufnahme zu haben.)

I.

Es giebt wenige, der Beachtung der Mathematiker und Physiker würdigere Aufgaben als die, welche sich auf die Constitution der Gase und Dämpfe beziehen; die Rolle, welche sie in der Natur spielen, und der Nutzen, den sie der Industrie gewähren, erklären das Daseyn der vielen und wichtigen Arbeiten, deren Gegenstand sie waren; allein diese schwierige Aufgabe ist bei weitem noch

nicht erschöpft. Das Mariotte'sche und das Gay-Lussac'sche Gesetz stellen die Beziehungen fest, die zwischen dem Volum, dem Druck und der Temperatur einer selben Gasmenge stattfinden, und alle beide sind seit langer Zeit von den Physikern anerkannt. Die neueren Versuche von Arago und Dulong lassen, innerhalb sehr ausgedehnter Druckgränzen, keinen Zweifel an der Richtigkeit des ersten übrig; allein diese wichtigen Resultate lehren nichts über die Wärmemenge, welche die Gase besitzen und bei Erhöhung des Drucks oder Senkung der Temperatur entweichen lassen; sie geben nicht das Gesetz der specifischen Wärmen unter constantem Druck und bei constantem Volum. Dieser Theil der Wärmetheorie ist indeſs der Gegenstand gründlicher Untersuchungen gewesen, von denen ich nur die Arbeit von Delaroche und Bérard nennen will. Endlich hat Dulong in einer Abhandlung, betitelt: »*Recherches sur la chaleur spécifique des fluides élastiques*«[1]), durch Versuche über allem Zweifel festgestellt, *daſs gleiche Volume von allen elastischen Flüssigkeiten, genommen bei gleicher Temperatur und unter gleichem Druck, wenn sie plötzlich um einen gleichen Bruchtheil ihre Gröſse, zusammengedrückt oder ausgedehnt werden, eine gleiche absolute Wärmemenge entwickeln oder verschlucken.*

Laplace und später Poisson haben über diesen Gegenstand sehr merkwürdige theoretische Untersuchungen veröffentlicht, die indeſs auf hypothetischen, wie es scheint, einwurfsfähigen Angaben beruhen. Sie nehmen an, daſs das Verhältniſs der specifischen Wärme bei constantem Volum zur specifischen Wärme unter constantem Druck unveränderlich sey, und daſs die von den Gasen absorbirten Wärmemengen proportional ihrer Temperatur seyen.

Endlich muſs ich unter den über die Wärmetheorie erschienenen Werken noch das von Hrn. S. Carnot

1) Annalen, Bd. XVI S. 199 und 438.

»*Réflexions sur la puissances motrice du feu*« (1824), erwähnen. Die Idee, welche seinen Untersuchungen zur Grundlage dient, scheint mir fruchtbar und einwurfsfrei; seine Beweise stützen sich auf die *Ungereimtheit, die es haben würde, anzunehmen, dafs es möglich sey aus nichts bewegende Kraft oder Wärme zu erschaffen.* Folgendes sind einige Theoreme, zu welchen diese neue Art von Schlufsfolgerung führt.

1) *Wenn ein Gas ohne Aenderung eines bestimmten Werths von Temperatur, Volum und Druck zu einem anderen ebenfalls bestimmten Werth von Volum und Druck übergeht, so ist die verschluckte oder ausgegebene Wärme stets dieselbe, von welcher Natur auch das zum Versuche genommene Gas seyn möge.*

2) *Der Unterschied zwischen der specifischen Wärme unter constantem Druck und der specifischen Wärme bei constantem Volum ist gleich für alle Gase.*

3) *Wenn ein Gas sein Volum ohne Temperaturänderung ändert, so stehen die von demselben verschluckten oder entwickelten Wärmemengen in arithmetischer Progression, sobald die Vergröfserungen oder Verringerungen des Volums eine geometrische Progression bilden.*

Dieses neue Mittel der Beweisführung scheint mir beachtungswerth für die Mathematiker zu seyn. Es scheint mir gegen jeden Einwurf gesichert zu seyn, und erlangt eine neue Wichtigkeit, seit Dulong's Arbeiten das erste der genannten Theoreme auf dem Wege der Erfahrung erwiesen haben.

Ich glaube daher, dafs es einiges Interesse habe, diese Theorie wieder aufzunehmen. Hr. S. Carnot vermeidet den Gebrauch der mathematischen Analyse; durch eine Reihe delicater und schwer fafslicher Schlüsse gelangt er zu Resultaten, die sich ohne Mühe aus einem allgemeineren Gesetze herleiten lassen, welches ich aufzustellen versuchen werde. Bevor ich jedoch in die Ma-

te-

terie eingehe, ist es nützlich auf das Fundamental-Axiom zurückzukehren, welches den Untersuchungen des Hrn. Carnot zur Grundlage dient, und auch mein Ausgangspunkt seyn wird.

II.

Seit langer Zeit hat man bemerkt, dafs man die Wärme zur Entwicklung von bewegender Kraft anwenden kann, und umgekehrt, dafs sich mit bewegender Kraft Wärme entwickeln läfst. Im ersten Fall mufs man bemerken, dafs immer ein Uebergang einer bestimmten Wärmemenge stattfindet aus einem Körper von gegebener Temperatur in einen Körper von niedrigerer Temperatur. So wird bei den Dampfmaschinen die Erzeugung der mechanischen Kraft begleitet von dem Uebergange eines Theils der Wärme, entwickelt auf dem Feuerheerd, dessen Temperatur sehr hoch ist, zu dem Wasser des Condensators, dessen Temperatur weit niedriger ist.

Umgekehrt ist es immer möglich, den Uebergang der Wärme aus einem heifsen Körper in einen kalten zur Erzeugung einer mechanischen Kraft zu verwenden; man braucht dazu nur einen Apparat, ähnlich den gewöhnlichen Dampfmaschinen, zu construiren, in welchem der heifse Körper zur Bildung, und der kalte zur Verdichtung des Dampfes dient.

Daraus folgt, dafs allemal, wenn unmittelbarer Contact zwischen zwei Körpern von ungleicher Temperatur stattfindet und die Wärme unvermittelt von einem zum andern übergeht, ein Verlust an lebendiger Kraft, an mechanischer Kraft oder an Wirkungsgröfse eintritt. Es giebt mithin in allen Apparaten, die bestimmt sind, die von der Wärme entwickelte bewegende Kraft zu verwirklichen, allemal einen Kraftverlust, sobald zwischen Körpern von verschiedener Temperatur eine directe Wärmemittheilung stattfindet, und dem zufolge könnte der Maximum-Effect blofs durch einen Apparat verwirklicht

werden, in welchem nur zwischen Körpern von gleichen Temperaturen Contact stattfände.

Das, was wir von der Theorie der Gase und Dämpfe wissen, zeigt nun die Möglichkeit, diesen Zweck zu erreichen.

Denken wir uns nämlich zwei Körper, gehalten den einen in einer Temperatur T, den andern in einer niedrigeren t, wie z. B. die Wände eines Dampfkessels, in welchem die durch die Verbrennung entwickelte Wärme unaufhörlich diejenige ersetzt, welche der gebildete Dampf fortführt; und den Condensator einer gewöhnlichen Dampfmaschine, in welchem ein Strom kalten Wassers jeden Augenblick die Wärme wegnimmt, welche der Dampf bei seiner Verdichtung entwickelt, und die, welche von seiner eigenen Temperatur herstammt. Zur gröfseren Einfachheit wollen wir den ersten Körper A und den zweiten B nennen.

Diefs gesetzt, nehme man irgend ein Gas bei der Temperatur T und setze es in Berührung mit der Wärmequelle A; sein Volum v_0 sey durch die Abscisse AB, und sein Druck durch die Ordinate CB vorgestellt (S. Fig. 13 Taf. II).

Ist das Gas in einem ausdehnsamen Gefäfs enthalten, und läfst man es sich ausbreiten in ein Vacuum, wo es weder durch Strahlung, noch durch Berührung Wärme verliert, so liefert ihm die Wärmequelle A in jedem Augenblick die Wärmemenge, welche seine Volumsvergröfserung latent macht, und es wird dieselbe Temperatur T behalten. Dagegen nimmt sein Druck nach dem Mariotte'schen Gesetze ab. Das Gesetz dieser Abnahme kann geometrisch vorgestellt werden durch eine Curve CE, deren Abscissen die Volume und deren Ordinaten die entsprechenden Drucke sind.

Nehmen wir an, die Ausdehnung des Gases werde fortgesetzt, bis das ursprüngliche Volum AB zu AD geworden ist, und sey DE der diesem neuen Volum

entsprechende Druck. Bei seiner Ausdehnung wird das Gas eine Quantität mechanischer Action entwickelt haben, die das Integral des Products aus dem Druck in das Differential des Volums zum Werth hat, und die geometrisch vorgestellt wird durch die Fläche begriffen zwischen der Abscissenaxe, den beiden Ordinaten CB, DE und dem Stück DE der Hyperbel.

Gesetzt nun, man nehme den Körper A weg, und das Gas fahre fort sich in einer für die Wärme undurchdringlichen Hülle auszudehnen; alsdann wird ein Theil seiner fühlbaren Wärme latent, seine Temperatur nimmt ab, und sein Druck wird fortdauernd schwächer, in einer rascheren Weise und nach einem unbekannten Gesetze, welches geometrisch vorgestellt werden kann durch eine Curve EF, deren Abscissen die Volume und deren Ordinaten die entsprechenden Drucke sind. Wir wollen annehmen, dafs die Ausdehnung des Gases fortgesetzt sey, bis die allmäligen Verringerungen seiner fühlbaren Wärme es von der Temperatur T des Körpers A zu der Temperatur t des Körpers B herabgebracht haben. Sein Volum wird alsdann AG und der entsprechende Druck FG seyn.

Eben so sieht man, dafs das Gas während dieses zweiten Theils seiner Ausdehnung eine Quantität mechanischer Action entwickelt, die durch den Flächeninhalt des gemischtlinigen Trapezes $DEFG$ vorgestellt wird.

Nachdem nun das Gas auf die Temperatur t des Körpers B geführt worden, bringe man es mit diesem zusammen. Comprimirt man das Gas in einer für die Wärme undurchdringlichen, aber mit dem Körper B in Berührung gesetzten Hülle, so wird die Temperatur des Gases vermöge der durch die Compression entwickelten latenten Wärme zu steigen suchen, aber sie wird in demselben Maafse von dem Körper B absorbirt, und mithin die Temperatur des Gases gleich t bleiben. Dem zufolge wird der Druck nach dem Mariotte'schen Gesetze wach-

sen; geometrisch wird er vorgestellt durch die Ordinaten einer Hyperbel KF, deren entsprechende Abscissen die Volume vorstellen. Nehmen wir an, die Compression sey so weit getrieben, dafs die durch sie aus dem Gase entwickelte und von dem Körper B absorbirte Wärme genau derjenigen gleich sey, welche dem Gase, während seiner Ausdehnung in Berührung mit der Wärmequelle A, von dieser in dem ersten Theil der Operation mitgetheilt wurde. Es sey alsdann AH das Volum des Gases und HK der entsprechende Druck. In diesem Zustand besitzt das Gas dieselbe absolute Wärmemenge wie im Moment, da man die Operation anfing, als es das Volum AB unter dem Druck CB einnahm. Entfernt man also den Körper B, und fährt man fort das Gas in einer für die Wärme undurchdringlichen Hülle zu comprimiren, bis das Volum AH auf das Volum AB reducirt ist, so wächst seine Temperatur allmälig durch die Entwicklung der vom Drucke fühlbar gemachten latenten Wärme. Der Druck nimmt gleichfalls zu, und sobald das Volum auf AB reducirt ist, wird die Temperatur wieder T und der Druck wieder BC. In der That sind die successiven Zustände, in welchen eine selbe Gewichtsmenge Gas sich befinden kann, charakterisirt durch das Volum, den Druck, die Temperatur und ihre absolute Wärmemenge. Sind von diesen vier Gröfsen zwei gegeben, so folgen die beiden andern daraus; sind sonach in dem behandelten Falle die absolute Wärmemenge und das Volum wieder geworden, was sie zu Anfange der Operation waren, so kann man gewifs seyn, dafs auch die Temperatur und der Druck ihren damaligen Werth besitzen werden. Folglich wird das unbekannte Gesetz, nach welchem der Druck bei Volumsverringerung des Gases in seiner für die Wärme undurchdringlichen Hülle sich ändert, vorgestellt seyn durch eine Curve KC, die durch den Punkt C geht, deren Abscissen immer die Volume und deren Ordinaten die Drucke bedeuten.

Indefs hat die Verringerung des Gasvolums von AG auf AB eine Quantität mechanischer Action verzehrt, die, aus den bereits vorhin entwickelten Gründen, vorgestellt seyn wird durch die beiden gemischtlinigen Trapeze $FGHK$ und $KHBC$. Subtrahiren wir diese beiden Trapeze von den beiden ersten $CBDE$ und $EDGF$, welche die während der Ausdehnung entwickelte Wirkungsgröfse vorstellen, so wird der Unterschied, der gleich ist dem krummlinigen Parallellogramm $CEFK$, die Wirkungsgröfse vorstellen, die entwickelt wurde in dem Cyclus der eben beschriebenen Operationen, nach Ablauf derer das Gas sich genau wieder in seinem ursprünglichen Zustand befindet.

Indefs ist die ganze Wärmemenge, welche der Körper A dem Gase lieferte, während dieses sich in Berührung mit ihm ausdehnte, in den Körper B übergegangen, während das Gas sich in Berührung mit diesem verdichtete.

Hier ist also vermöge des Uebergangs der Wärme aus einem heifsen Körper in einen kalten eine mechanische Kraft entwickelt, und dieser Uebergang ist bewerkstelligt, ohne dafs eine Berührung zwischen Körpern von ungleicher Temperatur stattgefunden hat.

Die umgekehrte Operation ist gleichfalls möglich; nehmen wir z. B. dasselbe Gasvolum AB bei der Temperatur T und unter dem Druck BC, schliefsen es in eine für die Wärme undurchdringliche Hülle ein, und dehnen es aus bis seine Temperatur allmälig gleich t geworden; fahren wir mit der Ausdehnung in derselben Hülle fort, nachdem wir jedoch den Körper B, der dieselbe Temperatur hat, eingeführt haben. Dieser wird dem Gase die nöthige Wärme liefern, um sich auf seiner Temperatur zu erhalten, und wir werden die Operation so weit treiben, bis der Körper B dem Gase die Wärme gegeben, welche er in der vorhergehenden Operation von ihm empfangen hat. Nehmen wir hierauf den Körper B fort und verdichten das Gas in einer für die

Wärme undurchdringlichen Hülle, bis seine Temperatur wieder gleich T geworden. Nähern wir alsdann den Körper A, welcher dieselbe Temperatur besitzt, und fahren mit dem Zusammendrücken fort, bis alle vom Körper B aufgenommene Wärme dem Körper A wiedergegeben ist. Das Gas besitzt alsdann dieselbe Temperatur und dieselbe absolute Wärmemenge wie zu Anfang der Operation, und daraus folgt, daſs es dasselbe Volum einnimmt und demselben Druck unterliegt.

Hier durchläuft das Gas allmälig, aber in umgekehrter Ordnung, alle Stufen von Temperatur und Druck, welche es in der ersten Reihe von Operationen durchlaufen hat; folglich sind die Ausdehnungen zu Zusammendrückungen geworden, und so umgekehrt, aber sie folgen demselben Gesetz. Mithin werden die Wirkungsgröſsen, welche im ersten Fall entwickelt wurden, im zweiten absorbirt, und umgekehrt, aber sie behalten dieselben Zahlenwerthe; denn die Elemente der Integrale, aus denen sie bestehen, sind dieselben.

Man sieht demnach, daſs wenn man durch die angezeigte Methode Wärme aus einem Körper, der in bestimmter Temperatur gehalten wird, übergehen läſst in einen anderen, in niedrigerer Temperatur gehaltenen Körper, eine gewisse Gröſse von mechanischer Wirkung entwickelt wird, die gleich ist der, welche man verwenden muſs, um, durch den zuletzt erwähnten umgekehrten Proceſs, dieselbe Wärmemenge aus dem kalten Körper in den warmen übergehen zu lassen.

Zu einem ähnlichen Resultat kann man gelangen, wenn man irgend eine Flüssigkeit in Dampf verwandelt. Nehmen wir nämlich diese Flüssigkeit und setzen sie, in einer ausdehnsamen und für die Wärme undurchdringlichen Hülle, mit dem Körper A in Berührung. Wir wollen voraussetzen, die Temperatur der Flüssigkeit sey gleich der Temperatur T des Körpers A. Tragen wir auf die Abscissenaxe AX (Taf. II Fig. 14) eine dem Vo-

lum der Flüssigkeit gleiche Gröfse AB auf, und auf eine mit der Ordinatenaxe AY parallele Linie eine Gröfse gleich dem der Temperatur T entsprechenden Druck des Dampfs der Flüssigkeit.

Vergröfsern wir das Volum der Flüssigkeit, so geht ein Theil derselben in den Dampfzustand über, und da die Wärmequelle A die zur Bildung des Dampfes nöthige latente Wärme liefert, so bleibt die Temperatur constant und gleich T. Trägt man nun auf die Abscissenaxe Gröfsen auf, welche die von dem Gemenge aus Flüssigkeit und Dampf allmälig eingenommenen Volume vorstellen, und nimmt als Ordinaten die entsprechenden Werthe des Drucks, so wird, da dieser constant bleibt, die Curve der Drucke sich auf eine gerade, der Abscissenaxe CE parallele Linie reduciren.

Sobald eine gewisse Menge Dampf gebildet ist, und das Gemenge aus Flüssigkeit und Dampf ein Volum AD einnimmt, kann man den Körper A wegnehmen und die Ausdehnung fortsetzen. Alsdann geht eine neue Menge der Flüssigkeit in den Gaszustand über, und da ein Theil der fühlbaren Wärme latent wird, so nimmt die Temperatur ab, gleich wie der Druck. Gesetzt nun, man treibe die Ausdehnung so weit, bis die Temperatur abnehmend allmälig gleich der Temperatur t des Körpers B geworden, und sey AF das Volum und FG der Druck, welche derselben entsprechen. Das Gesetz der Veränderung des Drucks wird gegeben seyn durch eine Curve EG, die durch die Punkte E und G geht.

Während des ersten Theils der beschriebenen Operation wird man eine Wirkungsgröfse entwickelt haben, die ausgedrückt ist durch den Flächenraum des Rechtecks $BCED$ und der des gemischtlinigen Trapezes $EGFD$.

Nähern wir nun den Körper B, setzen ihn in Berührung mit dem Gemenge aus Flüssigkeit und Dampf, und verringern allmälig das Volum dieses Gemenges. Ein

Theil des Dampfes wird in den flüssigen Zustand übergehen, und da die latente Wärme, welche er bei seiner Verdichtung entwickelt, in demselben Maafse von dem Körper B absorbirt wird, so bleibt die Temperatur constant und gleich t. So fahren wir fort das Volum zu verringern, bis alle im ersten Theil der Operationen vom Körper A gelieferte Wärme dem Körper B wiedergegeben ist.

Sey AH das Volum, welches alsdann das Gemenge von Dampf und Flüssigkeit einnimmt; der entsprechende Druck wird KH gleich GF seyn. Da während der Verringerung des Volums von AT auf AH die Temperatur gleich t bleibt, so wird zwischen diesen beiden Gränzen das Gesetz des Drucks vorgestellt durch die der Abscissenaxe parallele Linie KG.

Auf diesen Punkt gelangt, besitzt das Gemenge von Dampf und Flüssigkeit, welches unter dem Druck KH und bei der Temperatur t das Volum AH einnimmt, dieselbe absolute Wärmemenge, welche die Flüssigkeit zu Anfange der Operation besafs. Entfernt man also den Körper B und fährt fort mit der Verdichtung in einem für die Wärme undurchdringlichen Gefäfs, bis das Volum wieder gleich AB geworden, so hat man dieselbe Masse, dasselbe Volum einnehmend und dieselbe Wärmemenge besitzend, wie zu Anfang der Operation; ihre Temperatur und ihr Druck müssen demnach auch dieselben wie zu jenem Zeitpunkt seyn; demnach wird wieder die Temperatur gleich T und der Druck gleich CB seyn. Das Gesetz der Drucke während dieses letzten Theils der Operation wird also gegeben durch eine Curve, die durch die Punkte K und C geht, und die bei der Verringerung des Volums von AF auf AB absorbirte Wirkungsgröfse wird vorgestellt durch das Rechteck $FHKG$ und das gemischtlinige Trapez $BCKH$.

Subtrahirt man demnach von der Wirkungsgröfse, die während der Ausdehnung entwickelt wird, diejenige,

welche während der Zusammendrückung absorbirt wird, so hat man als Unterschied den Flächenraum des gemischtlinigen Parallelogramm $CEGK$; er repräsentirt die Wirkungsgröfse, entwickelt während der ganzen Reihe der beschriebenen Operationen, am Schlusse derer die angewandte Flüssigkeit sich wieder in ihrem ursprünglichen Zustande befindet.

Man mufs indefs bemerken, dafs alle vom Körper A mitgetheilte Wärme in den Körper B übergegangen ist, und dafs dieser Uebergang geschah, ohne dafs ein anderer Contact als zwischen Körpern von gleicher Temperatur stattfand.

Auf dieselbe Weise läfst sich zeigen, dafs man bei den Gasen, wenn man die nämliche Operation in umgekehrter Ordnung wiederholt, die Wärme des Körpers B zum Körper A übergehen lassen kann, aber dafs diefs Resultat nur erhalten wird durch Absorption einer Bewegungsgröfse gleich der, welche der Uebergang derselben Wärmemenge aus dem Körper A in den Körper B entwickelt hat.

Aus dem Obigen geht hervor, dafs eine Quantität mechanischer Action und eine Quantität Wärme, die von einem heifsen zu einem kalten Körper übergehen kann, Gröfsen gleicher Natur sind, und dafs es möglich ist, die eine durch die andere zu ersetzen; eben so wie in der Mechanik ein von einer gewissen Höhe herabfallender Körper und eine mit Geschwindigkeit begabte Masse zwei Gröfsen gleicher Ordnung sind, und man durch physische Agentien die eine in die andere verwandeln kann.

Daraus folgt ebenfalls, dafs die Wirkungsgröfse F, entwickelt durch den Uebergang einer gewissen Wärmemenge C aus einem in der Temperatur T gehaltenen Körper in einen anderen B, der mittelst einer der zuvor beschriebenen Operationen in der Temperatur t gehalten wurde, dieselbe ist für jegliches Gas oder jegli-

che Flüssigkeit, und dafs sie zugleich die gröfste ist, die sich möglicherweise verwirklichen läfst. Gesetzt nämlich, dafs es, indem man durch jeden andern Procefs die Wärmemenge C aus dem Körper A in den Körper B übergehen läfst, möglich sey eine gröfsere Quantität mechanischer Action F' zu verwirklichen, so werden wir einen Theil F davon anwenden, um, durch eins der beiden von uns beschriebenen Mittel, die Wärmemenge C vom Körper B zum Körper A zurückzuführen; die zu diesem Zweck angewandte lebendige Kraft F würde, wie wir gesehen, gleich seyn der, welche der Uebergang derselben Wärmemenge C vom Körper A zum Körper B entwickelt hätte; sie ist also zufolge der Hypothese kleiner als F'; es würde also eine Wirkungsgröfse $F'-F$ erzeugt worden seyn, die aus sich selbst und ohne Wärmeverbrauch erschaffen wäre, eine Ungereimtheit, die zu der Möglichkeit führen würde, Kraft oder Wärme umsonst und im unendlichen Maafse zu erschaffen. Die Unmöglichkeit eines solchen Resultats scheint mir als ein Fundamentalaxiom angenommen werden zu können. Der Beweis, welchen Lagrange durch Rollen von dem Princip der virtuellen Geschwindigkeiten gegeben, und den man nie in Zweifel zu ziehen gesucht hat, scheint mir auf etwas Aehnlichem zu beruhen.

Auf dieselbe Weise würde man beweisen, dafs es kein Gas und keinen Dampf giebt, der, angewandt, um durch die beschriebenen Processe Wärme aus einem heifsen in einen kalten Körper überzuführen, eine gröfsere Wirkungsgröfse entwickeln könnte, als irgend ein anderes Gas oder ein anderer Dampf.

Wir werden also als Grundlage unserer Untersuchungen die folgenden Sätze annehmen.

Wenn Wärme aus einem Körper zu einem andern in niedrigerer Temperatur gehaltenen übergeht, so kann sie eine gewisse Quantität mechanischer Action erzeugen; allemal wenn Körper von verschiedener Temperatur ein-

ander berühren, findet Verlust an lebendiger Kraft statt. Der Maximum-Effect findet statt allemal, wenn der Uebergang der Wärme aus einem heifsen in einen kalten Körper durch eins der von uns beschriebenen Mittel stattfindet. Ueberdiefs ist er unabhängig von der chemischen Natur der angewandten Flüssigkeit oder des angewandten Gases, von dessen Quantität und dessen Druck; so dafs das Maximum der Wirkungsgröfse, welche durch den Uebergang einer bestimmten Wärmemenge aus einem heifsen Körper in einen kalten entwickelt werden kann, unabhängig ist von der Natur der Agentien, die zu ihrer Verwirklichung dienen.

III.

Wir wollen nun die im vorstehenden Paragraph beschriebenen Operationen analytisch übersetzen, werden daraus das Maximum der Wirkungsgröfse ableiten, welche der Uebergang einer gegebenen Wärmemenge aus einem Körper von bestimmter Temperatur zu einem andern von niedrigerer Temperatur erzeugt, und werden sonach zu neuen Beziehungen gelangen zwischen dem Volum, dem Druck, der Temperatur und der absoluten Wärmemenge oder latenten Wärme der starren, flüssigen oder gasigen Körper.

Nehmen wir unsere beiden Körper A und B wieder vor, und setzen voraus, die Temperatur t des Körpers B sey um eine unendlich kleine Gröfse dt niedriger als die Temperatur t des Körpers A. Nehmen wir zuvörderst an, es sey ein Gas, welches zur Uebertragung der Wärme aus dem Körper A in den Körper B diene. Sey v_0 das Volum des Gases unter dem Druck p_0 und bei der Temperatur t_0, seyen p und v das Volum und der Druck derselben Gewichtsmenge Gas bei der Temperatur t des Körpers A; das Mariotte'sche Gesetz, combinirt mit dem von Gay-Lussac, errichtet zwischen diesen Gröfsen die Beziehung:

$$pv = \frac{p_0 v_0}{267 + t_0}(267 + t),$$

oder wenn zur Vereinfachung

$$\frac{p_0 v_0}{267 + t_0} = R$$

gesetzt wird:

$$pv = R(267 + t).$$

Der Körper A werde mit dem Gase in Berührung gesetzt. Sey $me = v$, $ae = p$ (Fig. 15 Taf. II). Dehnt man das Gas um eine unendlich kleine Gröfse $dv = eg$ aus, so wird, wegen Anwesenheit der Wärmequelle A, die Temperatur constant bleiben, der Druck aber abnehmen und gleich der Ordinate bg werden. Nun entferne man den Körper A und dehne das Gas in einer für die Wärme undurchdringlichen Hülle um eine unendlich kleine Gröfse gh aus, bis die latent gewordene Wärme die Temperatur des Gases um eine unendlich kleine Gröfse dt senkt, und sie sonach auf die Temperatur $t - dt$ des Körpers B herabbringt. In Folge dieser Temperatursenkung nimmt der Druck rascher ab als in dem ersten Theil der Operation und wird ch. Nun nähern wir den Körper B und verringern das Volum mh um eine unendlich kleine Gröfse fh, die so berechnet ist, dafs das Gas während dieser Zusammendrükkung dem Körper B alle Wärme wieder giebt, die es während des ersten Theils der Operation aus dem Körper A genommen hat. Es sey fd der entsprechende Druck. Hierauf entfernen wir den Körper B und fahren fort ihn zu comprimiren, bis das Gas wiederum das Volum me angenommen hat. Alsdann wird der Druck wieder ae seyn, wie es im vorherigen Paragraphen bewiesen wurde; und auf dieselbe Weise läfst sich auch zeigen, dafs das Vierseit $abcd$ das Maafs der Wirkungsgröfse ist, die durch den Uebergang der bei Ausdehnung des Gases vom Körper A aufgenommenen Wärme in den Körper B erzeugt wird.

Nun ist leicht zu erweisen, dafs diefs Vierseit ein Parallelogramm ist; das ergiebt sich aus den unendlich kleinen Werthen, die den Veränderungen des Volums und des Drucks beigelegt sind. Denken wir uns nämlich, dafs man durch jeden Punkt der Ebene, in welcher das Vierseit $abcd$ gezeichnet ist, Senkrechte auf dieser Ebene errichte, und auf jede derselben, von ihrem Fufspunkt aus, zwei Gröfsen T und Q auftrage, die erstere gleich der Temperatur, die zweite gleich der absoluten Wärmemenge, welche das Gas besitzt, wenn Volum und Druck den Werth haben, den ihnen die jedem Punkt entsprechende Abscisse v und Ordinate p beilegen.

Die Linien ab und cd gehören zu den Projectionen zweier Curven der Temperaturgleichheit, welche durch zwei unendlich nahe, auf der Temperaturfläche genommene Punkte gehen; ab und cd sind also parallel; ab und bc werden ebenfalls die Projectionen zweier Curven seyn, für welche $Q = const$ ist, und welche auch durch zwei unendlich nahe, auf der Fläche $Q = f(p, v)$ genommene Punkte gehen würden; diese beiden Elemente sind also auch parallel. Das Vierseit $abcd$ ist also ein Parallelogramm, und es ist also leicht zu ersehen, dafs man seinen Flächenraum erhält, wenn man die beim Contact des Gases mit dem Körper A oder B eintretende Volumveränderung, d. h. eg oder sein Gleiches fh, multiplicirt mit dem Unterschiede bn der bei diesen beiden Operationen erlittenen und demselben Werth des Volums v entsprechenden Drucke. Nun sind eg und fh, als Differentiale des Volums, gleich dv; bn erhält man durch Differentiation der Gleichung $pv = R(267 + t)$, indem man v als constant nimmt. Man hat also:

$$bn = dp = R \cdot \frac{dt}{v},$$

die entwickelte Wirkungsgröfse hat also zum Ausdruck:

$$R \frac{dt \cdot dv}{v}.$$

Es bleibt nun noch die zur Hervorbringung dieses Effectes nothwendige Wärmemenge zu bestimmen. Sie ist gleich derjenigen, welche das Gas vom Körper A aufnahm, während sein Volum, unter Beibehaltung derselben Temperatur t, um dv wuchs. Da nun Q die absolute Wärmemenge des Gases ist, so mufs sie eine Function seyn von p und v, genommen als unabhängige Variablen. Die vom Gase absorbirte Wärmemenge wird also seyn:

$$dQ = \frac{dQ}{dv} dv + \frac{dQ}{dp} dp.$$

Allein, da die Temperatur während der Volumsveränderung constant bleibt, so hat man:

$$v dp + p dv = 0, \text{ woraus } dp = -\frac{p}{v} dv$$

und folglich:

$$dQ = \left(\frac{dQ}{dv} - \frac{p}{v}\,\frac{dQ}{dp}\right) dv.$$

Dividiren wir den erzeugten Effect durch diesen Werth von dQ, so erhalten wir:

$$\frac{R\,dt}{v.\frac{dQ}{dv} - p\frac{dQ}{dp}}$$

als Ausdruck des erzeugten Maximum-Effects, welchen der Uebergang einer der Einheit gleichen Wärmemenge aus einem in der Temperatur t gehaltenen Körper in einen auf der Temperatur $t-dt$ gehaltenen entwickeln kann.

Wir haben bewiesen, dafs diese entwickelte Wirkungsgröfse unabhängig ist von dem Agens, welches zur Uebertragung der Wärme diente. Sie ist also gleich für alle Gase, und hängt eben so wenig von der wägbaren Menge des angewandten Körpers ab; allein nichts beweist, dafs sie unabhängig sey von der Temperatur;

$$v\frac{dQ}{dv} - p\frac{dQ}{dp},$$

mufs also gleich seyn einer unbekannten und für alle Gase gleichen Function von t.

Da nun, wegen der Gleichung $pv = R(267+t)$, t selber eine Function des Productes pv ist, so hat man die Gleichung mit partiellen Differentialen:

$$v\frac{dQ}{dv} - p\frac{dQ}{dp} = F(p.v),$$

und für deren Integral:

$$Q = f(p.v) - F(p.v)\log[(hyp)p].$$

Man ändert nichts an der Allgemeinheit dieser Formel, wenn man die beiden willkührlichen Functionen des Products $p.v$ ersetzt durch Functionen B und C der Temperatur, multiplicirt mit dem Coëfficienten R. Man hat sonach:

$$Q = R(B - C\log p).$$

Es ist leicht zu verificiren, dafs dieser Werth von Q allen Bedingungen genügt, denen er unterworfen wird; man hat nämlich:

$$\frac{dQ}{dv} = R\left(\frac{dB}{dt}.\frac{p}{R} - \log p\frac{dC}{dt}\frac{p}{R}\right)$$

$$\frac{dQ}{dp} = R\left(\frac{dB}{dt}\frac{v}{R} - \log p\frac{dC}{dt}\frac{v}{R} - C\frac{1}{p}\right);$$

daraus zieht man:

$$v\frac{dQ}{dv} - p\frac{dQ}{dp} = CR$$

und folglich:

$$\frac{Rdt}{v.\frac{dQ}{dv} - p\frac{dQ}{dp}} = \frac{dt}{C}.$$

Die Function C, welche den Logarithmen des Drucks in dem Werthe von Q multiplicirt, ist, wie man sieht, von hoher Wichtigkeit; sie ist unabhängig von der Natur des Gases, und ist nur eine Function von der Temperatur; sie ist wesentlich positiv, und dient als Maafs des Maximums von Wirkungsgröfse, welche die Wärme entwickeln kann.

Wir haben gesehen, dafs, wenn von den vier Gröfsen Q, t, p und v zwei bekannt sind, die beiden andern sich daraus ergeben. Sie müssen also durch zwei Gleichungen mit einander verknüpft seyn. Die eine derselben

$$pv = R(267 + t)$$

entspringt aus der Combination des Mariotte'schen und des Gay-Lussac'schen Gesetzes. Die zweite ist die:

$$Q = R(B - C \log p),$$

welche wir aus unserer Theorie herleiteten. Die numerische Bestimmung der Veränderungen, welche die Gase erfahren, wenn man Druck und Volum auf eine willkührliche Weise verändert, erfordert indefs, dafs man die Functionen B und C kenne.

Wir werden weiterhin sehen, dafs man für eine bedeutende Strecke in der thermometrischen Skale einen genäherten Werth der Function C erhalten kann; überdiefs wird sie, für ein Gas bestimmt, es auch für alle seyn. Was die Function B betrifft, so kann sie von einem Gas zum andern variiren; indefs ist sie wahrscheinlich für alle einfachen Gase gleich, wenigstens scheint diefs aus der Erfahrung hervorzugehen, die andeutet, dafs sie alle dieselbe Wärmecapacität besitzen.

Nehmen wir die Gleichung:

$$Q = R(B - C \log p)$$

wieder auf. Comprimiren wir ein Gas, welches unter dem Druck p das Volum v einnimmt, bis das Volum gleich v' wird, und lassen es erkalten, bis seine Temperatur wieder auf denselben Punkt zurückkommt. Es sey p' der neue Werth des Drucks und Q' der neue Werth von Q, so wird man haben:

$$Q - Q' = RC \log \frac{p'}{p} = RC \log \frac{v}{v'}.$$

Da die Function C für alle Gase dieselbe ist, so sieht man, *dafs gleiche Volume von allen elastischen Flüssigkeiten, genommen bei gleicher Temperatur und unter glei-*

gleichem Druck, bei Compression oder Dilatation um einen gleichen Bruchtheil ihrer Gröfse, eine gleiche absolute Wärmemenge entwickeln oder verschlucken. Diefs ist das Gesetz, welches Dulong aus einem directen Versuch abgeleitet hat.

Diese Gleichung beweist überdiefs, dafs *wenn ein Gas, ohne Temperaturveränderung, sein Volum verändert, die von demselben entwickelten oder verschluckten Wärmemengen in arithmetischer Progression stehen, wenn die Zu- oder Abnahmen des Volums eine geometrische Progression bilden.* Dasselbe Resultat ist auch von Hrn. Carnot in dem erwähnten Werk gegeben worden.

Die Gleichung

$$Q - Q' = R\,C \log\left(\frac{v}{v'}\right)$$

drückt ein allgemeineres Gesetz aus; es giebt Rechenschaft von allen Umständen, die, wie Druck, Volum, Temperatur, auf die Erscheinung Einflufs haben können.

In der That, weil

$$R = \frac{p_0 v_0}{267 + t^0} = \frac{p v}{267 + t},$$

hat man:

$$Q - Q' = \frac{267 + t}{p v} C . \log \frac{v}{v'}.$$

Diese Gleichung lehrt den Einflufs des Druckes kennen; sie beweist, dafs *gleiche Volume von allen Gasen, genommen bei gleicher Temperatur und unter gleichem Druck, wenn sie um einen gleichen Bruchtheil ihrer Gröfse comprimirt oder dilatirt werden, Wärmemengen entwickeln oder verschlucken, die dem Drucke proportional sind.*

Diefs Resultat erklärt, weshalb der plötzliche Rücktritt der Luft in das Vacuum einer Luftpumpe keine merkliche Menge Wärme entwickelt. Das Vacuum der Luftpumpe ist nichts anderes als ein Volum v von Gas, dessen

sen Druck p sehr klein ist. Läſst man atmosphärische Luft darin wieder eintreten, so wird sein Druck p plötzlich dem atmosphärischen Druck p' gleich, sein Volum v wird auf v' reducirt, und der Ausdruck für die entwickelte Wärme wird:

$$C\frac{pv}{267+t}\log\frac{v}{v'}=C\frac{pv}{267+t}\log\frac{p'}{p}.$$

Die durch den Wiedereintritt der atmosphärischen Luft in das Vacuum entwickelte Wärme wird also das, was dieser Ausdruck wird, wenn man darin p sehr klein macht. Dadurch wird zwar $\log\frac{p'}{p}$ sehr groſs; allein das Product $p\log\frac{p'}{p}$ ist nichts desto weniger sehr klein. Man hat nämlich:

$$p\log\frac{p'}{p}=p\log p'-p\log p=p(\log p'-\log p),$$

eine, wenn p abnimmt, gegen Null convergirende Gröſse.

Die entwickelte Wärme wird also desto kleiner, je kleiner der Druck in der Glocke ist, und sie reducirt sich auf Null, wenn das Vacuum vollkommen ist.

Wir fügen hinzu, daſs die Gleichung

$$Q=R(B-C\log p)$$

das Gesetz der specifischen Wärme bei constantem Druck und constantem Volum giebt. Das erstere hat zum Ausdruck:

$$R\left(\frac{dB}{dt}-\frac{dC}{dt}\log p\right),$$

das zweite:

$$R\left(\frac{dB}{dt}-\frac{dC}{dt}\log p-C\frac{1}{p}\frac{dp}{dt}\right),$$

gleich:

$$R\left(\frac{dB}{dt}-\frac{dC}{dt}\log p-\frac{C}{267+t}\right).$$

Man erhält diese Ausdrücke durch Differentiation von Q in Bezug auf t, den ersteren, indem man p als constant,

den zweiten, indem man v als constant nimmt. Nimmt man gleiche Volume von verschiedenen Gasen bei gleicher Temperatur und unter gleichem Druck, so wird die Gröfse R gleich seyn für alle, und dem zufolge sieht man, dafs der *Ueberschufs der specifischen Wärme unter constantem Druck über die specifische Wärme bei constantem Volum gleich ist für alle*, und zwar gleich $\frac{R}{267+t}.C$.

(Schlufs im nächsten Heft.)

VIII. *Erwiderung auf die Bemerkungen des Hrn. K. Kreil im LVIII. Bande dieser Annalen, S. 475 bis 488; von B. Goldschmidt.*

Die Bemerkungen, welche Hr. Kreil im letzten Bande dieser Annalen (S. 475 bis 488) gegen meine Recension des von ihm herausgegebenen ersten Jahrganges der Prager magnetischen und meteorologischen Beobachtungen gemacht hat, nöthigen mir die folgende Erwiderung ab. In den Göttinger gelehrten Anzeigen habe ich die Begründungen mancher Aussprüche, gegen welche jene Bemerkungen gerichtet sind, kaum andeuten können, da ich mich dort, der Natur des Blattes gemäfs, bei der ohnehin bedeutenden Ausdehnung meiner Recension, einer grofsen Kürze befleifsigen mufste, und aufserdem nicht glauben konnte, in dem Maafse mifsverstanden zu werden, wie es Hr. Kreil wirklich gethan zu haben scheint.

Die unpassenden Ausdrücke des Hrn. Kreil können durch meine Aeufserungen um so weniger veranlafst seyn, als jene Ausdrücke fast ausschliefslich an Behauptungen angeknüpft sind, die Hr. Kreil mir unterschiebt, nicht aber an solche, die mir wirklich angehören, mit

welchen sie zum Theil in directem Widerspruche stehen. Dafs ich in meiner Recension mit grofser Sorgfalt alles vermieden habe, was Hr. K. persönlich irgend verletzen konnte, brauche ich kaum zu sagen.

Ich werde deshalb hier die Anmerkungen des Hrn. Kreil nur in so weit berücksichtigen, als sie mir Punkte darbieten, wo ich entweder einen Beweis für eine von mir aufgestellte Behauptung zu geben, oder wo ich die Tendenz eines Urtheils zu vindiciren habe, welche nach jenen Bemerkungen leicht gemifsdeutet werden könnte.

1) Die von mir gerügte Berechnung der Declinationsbeobachtungen bestimmt einen Winkel φ mittelst der Formel $tang\,\varphi = \frac{\frac{1}{2}a}{r}$, während er aus der Gleichung $tang\,2\varphi = \frac{a}{r}$ berechnet werden sollte. Hr. Kreil *gewann also keine Zeit*, indem er seine Formel der richtigen vorzog. Aufserdem steht diefs Rechnungsprincip in directem Widerspruch mit dem Zwecke, den Kreil durch seine Beobachtungen zu erreichen bestrebt war. Durch Vervielfältigung derselben sollten die durch ungünstige Aufstellung herbeigeführten Fehler möglichst ausgeschieden und ein Resultat gewonnen werden, welches als Grundlage künftiger Vergleichungen dienen könnte (S. Prager Beobachtungen, Bd. I S. 7). Diefs war auf dem angegebenen Wege natürlich nur dann zu erwarten, wenn auch *constante Fehler* vermieden wurden, die durch Vervielfältigung der Beobachtungen *nicht* eliminirt werden, und zu denen die angewandte Rechnungsmethode führt. Uebrigens stehen 10 Secunden (der Fehler in dem angeführten Rechnungsbeispiel) zu 43",6, wie die Beobachtungen den wahrscheinlichen Fehler des Endresultats (abgesehen von constanten Fehlern) geben, in einem keineswegs zu vernachlässigendem Verhältnisse.

2) Die Art und Weise, wie Hr. Kreil meine Vergleichung der Genauigkeit der Prager absoluten Intensi-

täts-Bestimmungen mit den von Hansteen in Christiania und von mir in Göttingen angestellten erwähnt, nöthigt mich zu erklären, dafs mich zu dieser Vergleichung der Vorwurf der Ungenauigkeit veranlafst hat, welcher der von uns angewandten *Methode* gemacht wurde, und zu dessen Beleg die bekannten Beobachtungen des Hrn. Kreil angeführt wurden.

3) Die Existenz und der Betrag des magnetischen Einflusses eines Dämpfers läfst sich (Resultate des magnetischen Vereins für 1837, S. 73) leicht bestimmen, und so hätte Hr. Kreil nicht nöthig gehabt, aus Furcht vor einem solchen Einflusse, auf den Gebrauch dieses schätzbaren Hülfsmittels zu verzichten.

4) Die Meinung des Hrn. Kreil, dafs der magnetische Meridian für verschiedene Stäbe verschieden sey, oder, was dasselbe ist, dafs die Gröfse der Declination sich nach der Individualität des zu ihrer Bestimmung angewandten Stabes richte, habe ich als unvereinbar mit der Theorie bezeichnet. Ich brauchte wohl nicht ausdrücklich hinzuzufügen, dafs ich unter *Theorie* nicht eine vage Hypothese über die Natur des Magnetismus verstehe, sondern das bekannte Grundgesetz (Resultate für 1838, S. 7), auf welchem die Bestimmung der Wirkung eines magnetischen Körpers auf einen andern beruht. Auf dieser Theorie beruht die Bestimmung der absoluten Intensität, die allgemeine Theorie des Erdmagnetismus; aus ihr haben sich viele andere theoretische Folgerungen ergeben, die bis jetzt durch alle Erfahrungen (mit Ausnahme der von Kreil gemachten) bestätigt wurden. Aus dieser Theorie folgt der Satz, dafs (bei gehöriger Rücksicht auf Torsion und andere störende Kräfte, und bei Elimination der Declinations-Variationen mittelst eines zweiten Apparats) verschiedene Nadeln an demselben Orte dieselbe Declination geben. Wenn also gegen die Theorie, welche auf diesen Satz führt, »wohlbegründete Thatsachen« sprächen, so würden wir sie auf-

geben müssen, und mit ihr zugleich die Begründung der oben erwähnten Folgerungen.

Untersuchen wir jetzt etwas näher, worin die Thatsachen bestehen, welche das Gebiet des Erdmagnetismus mit dem Verlust seiner reichsten Schätze bedrohen. Hr. Kreil stellt eine Reihe von Declinations-Bestimmungen im Freien unter sehr ungünstigen Umständen an; durch correspondirende Beobachtungen an einem festen Apparate werden sämmtliche Bestimmungen auf dieselbe Epoche reducirt. Verschiedene Nadeln geben Mittelwerthe der Declination, welche zwischen 15° 39′ 50″ und 15° 54′ 25″ schwanken, und diefs nebst einigen andern in Mailand unter ähnlichen Verhältnissen gemachten Erfahrungen sind jene »wohlbegründeten Thatsachen.« Findet man nun, dafs auch Beobachtungen, die Hr. Kreil mit derselben Nadel angestellt und auf dieselbe Epoche reducirt hat, um mehr als 15 Minuten differiren, so kann man, bei solcher Unsicherheit der Beobachtungen und bei der Möglichkeit anderer constanter Fehler, nicht umhin, die im Widerspruche mit einer wohlbegründeten Theorie stehende Annahme des Hrn. Kreil zu den *sehr kühnen* zu zählen, auf die nur Jemand kommen konnte, der, wie Hr. Keil (S. 488), weder Theorie noch Wahrscheinlichkeitsrechnung als competente Richterin über seine Arbeiten anerkennen kann. Dafs es Magnetnadeln gegeben hat, welche bei Berücksichtigung des Collimationsfehlers und fremder störender Kräfte die Declination um Grade fehlerhaft angegeben haben, ist mir nicht bekannt, und die Aenderung des Collimationsfehlers eines Stabes beim Umstreichen hat mit der vorliegenden Frage nichts zu thun; und so sind wir wohl noch nicht in die traurige Nothwendigkeit versetzt, die bisherige allgemeine Theorie des Magnetismus aufzugeben.

5) Hrn. Kreil's Bemerkung, dafs die *Spiegelmire* einer anderen Mire nicht nachzusetzen sey, weil auch *bei* dieser die Unveränderlichkeit gefordert wird, begreife *ich* nur, wenn ich annehme, dafs Hr. Kreil die wesent-

liche Verschiedenheit der Bedingungen nicht kennt, auf welchen bei seiner und etwa bei unserer Mire die Unveränderlichkeit beruht. Bei der letzteren fordert man, dafs zwei, nahe 10 Meter von einander entfernte feste *Punkte* eines soliden Gebäudes ihre gegenseitige Lage nicht wesentlich ändern, und man kann diese Unveränderlichkeit leicht prüfen. Bei der Spiegelmire dagegen wird verlangt, dafs die *Ebene* eines kleinen Spiegels sich immer *parallel* bleibe, oder vielmehr, dafs keine Drehung um eine verticale Axe eintrete. Wie wenig man bei Apparaten von kleinen Dimensionen auf Unveränderlichkeit *in diesem Sinne*, selbst bei der solidesten Aufstellung, rechnen kann, ist hinlänglich bekannt. Wenn aber, wie in Prag, die Spiegelmire durch einen Rahmen an einem hölzernen Kasten befestigt ist, und wenn dieser Kasten auf einem hölzernen Tische steht, von dessen Verziehungen und Verdrehungen Hr. Kreil selbst spricht (Prager Beob. Bd. I S. 19), so ist auch die Unveränderlichkeit des Parallelismus dieses Spiegels, selbst innerhalb der Gränzen einiger Minuten, kaum zu rechnen. Uebrigens hatte Hr. Kreil kein Mittel eine Drehung des Spiegels von einer Drehung des Fernrohrs zu unterscheiden, und so kann in der Meinung, dafs ich die Aenderungen des Spiegels für bedeutender halte, als er, keineswegs ein Vorwurf der Verfälschung der Beobachtungen liegen, und ich erkläre hiemit aufs Bestimmteste, dafs es mir auch nicht im Entferntesten in den Sinn gekommen ist, Hrn. Kreil eine solche Verfälschung zuzumuthen.

6) Ich habe so eben gezeigt, dafs eine Veränderlichkeit der Prager Mire, und somit auch des nach ihr regulirten Beobachtungsfernrohres in hohem Grade *wahrscheinlich* ist. Dafs eine solche wirklich vorgefallen, schliefse ich aus mehreren Gründen, von denen ich hier nur Einen angeben will, einen zweiten findet man Art. 10 dieser Entgegnung.

Aus neunjährigen Göttinger Beobachtungen hat sich

gezeigt, dafs die monatlichen Mittelwerthe aus den um 20 Uhr und um 1 Uhr angestellten Declinations-Beobachtungen neben den unregelmäfsigen Anomalien und der Säcularabnahme keine erheblichen, von der Jahreszeit abhängigen Schwankungen enthalten (Resultate für 1836, S. 59, für 1839, S. 112), so dafs in den Mittelwerthen, welche durch Anbringung der Säcularänderung auf dieselbe Epoche reducirt sind, nur durch den Einflufs der Anomalien sich noch Differenzen zeigen. Da die Beobachtungen etwa zur Zeit des Minimums und Maximums der Declination angestellt werden, so liefs sich auch in Prag (dessen Längendifferenz von Göttingen nicht ganz 18 Minuten beträgt) eine ähnliche Zerstörung des Einflusses der Jahreszeit erwarten. Befreien wir nun die Prager Beobachtungen um 20^h und um 1^h von der Säcularänderung (deren jährlichen Betrag ich zu 6' annehme), so zeigen sich zwischen den Declinationen der einzelnen Monate und dem Mittel aus allen die folgenden Differenzen, denen ich die correspondirenden Abweichungen, welche die Göttinger Beobachtungen geben, hinzufüge:

	Abweichung			Abweichung	
	in Prag.	in Göttingen.		in Prag.	in Götting.
1839.			1840.		
Juli	+1' 35"	+0' 18"	Jan.	—1' 46"	+0' 15"
Aug.	—2 4	—0 41	Febr.	—1 45	+0 6
Sept.	+0 3	+0 6	März	+0 9	+0 12
Oct.	—3 28	—0 10	Apr.	+0 46	—0 7
Nov.	—1 45	+0 5	Mai	+2 32	+0 16
Dec.	—1 39	+0 12	Juni	+3 44	+1 27
			Juli	+3 37	—1 59

Aus den Göttinger Beobachtungen schlofs ich, dafs die Anomalien nur geringen Antheil an den Schwankungen der monatlichen Mittel in Prag hätten, und dafs diese zum gröfsesten Theil durch eine fremdartige Ursache hervorgebracht seyen. Diese Ursache konnte allerdings in dem Einflusse der im Gebäude befindlichen Eisenmassen

liegen, welche bei verschiedenen Temperaturen verschieden wirkten. An einer solchen Einwirkung überhaupt zweifle ich keineswegs; zur Erklärung jener Discordanzen reichte sie jedoch nicht aus. Von mehreren dagegen sprechenden Gründen will ich hier nur Einen anführen. Zwischen den Monaten August 1839 und Juli 1840, wo die Temperaturdifferenzen gering waren, zeigt sich ein Unterschied der auf dieselbe Epoche reducirten Declinationen von 5′ 41″ (dagegen in Göttingen von 1′ 15″ in entgegengesetztem Sinne), während August 1839 mit dem kältesten Monate Januar 1840 verglichen eine Differenz von nur 18″ gab. Da ein bedeutender constanter Einfluſs von Luftströmungen auf zweckmäſsig construirte und gut aufgestellte Magnetometer noch nicht gehörig constatirt ist, so blieb mir zur Erklärung der gefundenen Discordanzen nur die einfache Annahme, daſs die Richtung des Beobachtungs-Fernrohrs nicht immer dieselbe gewesen, und da diese nach der Mire regulirt wurde, daſs die Mire sich verändert habe.

Hr. Kreil glaubt aus meiner Recension einen andern Beweis ableiten zu können, der ihm nicht stichhaltig zu seyn scheint. Dieser Beweis ist nicht der meinige, und ich habe gegen das Urtheil, welches über Jemanden gefällt wird, der einen solchen Beweis führt, nichts einzuwenden.

7) Dagegen muſs ich einige Worte über die S. 479 angeführte Stelle meiner Recension sagen. Nach dem letzten Satze derselben habe ich nur eine geringe Verschiedenheit in den Differenzen der monatlichen Mittelwerthe der correspondirenden Göttinger und Prager Declinationen um 20^h und eben so um 1^h erwartet. Daſs man im Allgemeinen eine solche Erwartung nicht hegen darf, ist mir hinlänglich bekannt; im vorliegenden Falle dagegen ist dieselbe nichts anderes als eine einfache mathematische Folgerung aus dem gehörig begründeten Satze, daſs die monatlichen Mittel aus den Declinationen um

20^h und um 1^h von der Jahreszeit unabhängig sind, dafs die Differenzen dieser Declinationen (wie die Beobachtungen zeigen) sehr geringe Unterschiede darbieten, und dafs die Säcularänderung für beide Orte nicht wesentlich verschieden ist.

8) Eine Ergänzung ausgefallener magnetischer Beobachtungen durch Interpolation mufs ich im Allgemeinen mifsbilligen, da ein Einflufs der Säcularänderung auf die Mittelwerthe leicht auf andere Weise vermieden werden kann. Am allerwenigsten ist aber ein Interpolationsverfahren gut zu heifsen, welches, wie das von Hrn. Kreil angewandte, selbst bei Beobachtungen, die frei von Anomalien sind, zu falschen Resultaten führt. Bei den Prager Beobachtungen wurde eine ausgefallene Aufzeichnung durch einfache Interpolation aus der zunächst vorhergehenden und der folgenden ergänzt, d. h. es wurde die nicht zulässige Voraussetzung gemacht, dafs die Ablesung sich der Zeit proportional ändere. So sind z. B. mehrfach die um 20^h ausgefallenen Declinationsbeobachtungen durch das Mittel aus den Beobachtungen um 19^h und um 21^h ergänzt, also ohne Rücksicht auf Anomalien jedesmal durch eine zu grofse Zahl. Dafs durch ein solches Rechnungsverfahren die Genauigkeit der Resultate nur beeinträchtigt werden kann, brauche ich wohl nicht zu beweisen.

9) Nicht die *Benennung* »mittlere Declination« habe ich »bekrittelt«, wohl aber die Anwendung eines Satzes gerügt, welcher nur von der mittleren Declination, in der von mir näher angegebenen Bedeutung, gilt, und den Hr. Kreil auf Zahlenwerthe ausdehnt, die er »Kürze halber« mit jener Benennung belegt. Es ist also kein *Wortstreit*, wie Hr. Kreil meint.

10) In meiner Recension heifst es (S. 750 und 751) rücksichtlich des Einflusses, welchen eine Aenderung der Mire auf die Beobachtungen ausübt, »dafs die Beobachtungen der Variation in Prag, wenn sie auch bei Unter-

suchungen über kleinere Perioden benutzt werden können, doch für solche, wo Declinationen mit einander verglichen werden, die durch längere Zeitintervalle von einander getrennt sind, nicht angewandt werden können, so dafs wir aus ihnen keinen Aufschlufs über einen Zusammenhang der mittleren Declination mit den Jahreszeiten, über Säcularänderung u. s. w. zu erwarten haben.« Ferner schliefst die von Hrn. Kreil in seinen Bemerkungen (S. 483) angeführte Stelle meiner Recension mit den, von ihm weggelassenen, Worten: »bei manchen dieser Untersuchungen werden freilich die Mittelwerthe der Stunden jedes einzelnen Monats nur unter einander verglichen, und auf diese beziehen sich natürlich unsere Einwendungen nicht.« Dafs die mit den Göttinger Beobachtungen harmonirenden Differenzen zwischen den Declinationen um 20^h und um 1^h in die Klasse derjenigen Resultate gehören, gegen welche ich nichts einzuwenden habe, leuchtet hieraus deutlich genug ein. Dagegen hat Hr. Kreil auch Untersuchungen über Fragen der anderen Art angestellt, deren gehörige Begründung ich nicht anerkennen kann. Hieher gehört z. B. der von Hrn. Kreil (Beobachtungen, Bd. I S. 57) aufgestellte Satz: »Während in den Wintermonaten die Declination morgens gröfser, vom Mittage an kleiner ist, als die mittlere des ganzen Jahres, hat in den Sommermonaten das Gegentheil statt.« Diesen Satz gründet Hr. Kreil auf die Annahme, dafs die mittleren Declinationen von der Jahreszeit unabhängig, und nur durch die Säcularänderung afficirt sind, und betrachtet ohne weiteres die Differenzen unter seinen mittleren Declinationen als Einwirkungen der Säcularabnahme. Die Säcularänderung vermindert bekanntlich während eines Jahres die Declinationen von einem Monate zum andern um gleich viel. Reducirt man hiernach die dreizehn Mittelwerthe der Prager Declinationen (durch eine jährliche Säcularabnahme von 6 Minuten) sämmtlich auf dieselbe Epoche, so zeigen

die gewonnenen Zahlen bedeutende Differenzen. Die Extreme sind um mehr als 15,5 Skalentheile (etwa 7 Minuten) verschieden. Ich konnte also mit vollem Rechte behaupten, dafs Schlüsse, bei denen man Zahlen, welche in so hohem Maafse verschieden sind, als gleich betrachtet, eine anderweitige Bestätigung bedürfen.

Wenn demnach Hr. Kreil in seinen Bemerkungen (S. 484) sagt: »Der Recensent giebt zu, dafs die Beobachtungen den täglichen Gang in den verschiedenen Jahreszeiten richtig darstellen, läugnet aber die Richtigkeit der Schlüsse, welche aus diesen Beobachtungen über eben diesen täglichen Gang abgeleitet wurden, so ist diefs eine Entstellung meiner deutlich ausgesprochenen Meinung, und Hr. Kreil hätte seinem Satze »Ueber eine solche Consequenz, glaube ich, kein Wort weiter verlieren zu dürfen,« jedenfalls die Worte hinzufügen sollen, dafs nicht ich es bin, der eine solche Consequenz gezogen. Uebrigens habe ich nicht die *Richtigkeit* der aufgestellten Sätze geläugnet, wohl aber ihre *Begründung*. Nimmt man an, dafs die Differenzen unter den auf dieselbe Epoche reducirten mittleren Declinationen nur von einer dem Magnetismus fremden Ursache (etwa von einer Aenderung der Mire) herrühren, so ist damit die Richtigkeit jener Resultate zugegeben.

11) Bei einem Ueberschlage, um wie viel die Declination an einem Punkte der Erde (z. B. in Göttingen) durch den Mond afficirt werden könnte, wenn das magnetische Moment des Mondes dem der Erde gleich und aufserdem seine magnetische Axe nach jenem Punkte der Erde gerichtet wäre, fand ich, dafs die Wirkung *höchstens* zwei Secunden betragen würde. Aus meiner Annahme folgt, dafs ich jedem Theile des Mondes im Durchschnitt *wenigstens* 54 Mal so viel Magnetismus beilegte, als einem gleich grofsen Volumen der Erde, und ich nannte die von mir gemachten Annahmen unwahrscheinlich. Diesen Ausspruch hält Hr. Kreil für gleichbedeu-

tend mit der Meinung, dafs ich die Erde in dieser Hinsicht als den bevorzugtesten von allen Himmelskörpern betrachte, und wird dadurch an die Bemühungen des Mittelalters erinnert, die Erde zum Mittelpunkt des Universums zu machen. Ueber eine solche Consequenz glaube ich kein Wort weiter verlieren zu müssen.

12) Den Gang der Zahlen, die Hr. Kreil als Einwirkung des Mondes betrachtet, habe ich gehörig berücksichtigt. Für die einzelnen Monate verglich ich den ihnen entsprechenden Gang der Declination während eines Mondentages mit dem aus allen sich ergebenden mittleren Gange, und eben hieraus ergab sich eine ungemein geringe Wahrscheinlichkeit für die Kreil'schen Gesetze in Vergleich mit der Annahme, dafs die im Jahresmittel sich zeigenden Ungleichheiten nur Folge der zufälligen Anomalien seyen. Da ich nun die Aussprüche der Wahrscheinlichkeitsrechnung freilich nicht für unfehlbare *Entscheidungen* halte, eben weil sie nur Wahrscheinlichkeiten geben, sie aber deshalb nicht unberücksichtigt lasse, so erklärte ich ein Gesetz, für dessen Existenz diese Rechnung ein höchst geringes Gewicht gab, für durchaus *unerwiesen*, und ich denke auch in diesem Punkte meine Meinung hinlänglich gerechtfertigt zu haben.

Indessen ist es wohl möglich, dafs es sich *hier* nur um einen Wortstreit handelt, indem Hr. Kreil den Ausdruck »Beweis eines Gesetzes« vielleicht nur *Kürze halber* gebraucht, um damit das positive Resultat zu bezeichnen, welches die Beobachtungen eines oder einiger Jahre geliefert haben, ohne durch langwierige Rechnungen sich von der Wahrscheinlichkeit zu überzeugen, ob dieses Resultat eher für ein *zufälliges* als für ein in *allgemeineren Naturgesetzen begründetes* zu halten sey. Es scheint mir diese Auslegung nicht unmöglich, da sie unter andern durch die verschiedenen Gesetze bestätigt wird, welche Hr. Kreil rücksichtlich der Aenderungen publicirt hat, welche die magnetische Totalkraft bei Störun-

gen erleidet. Im Jahre 1839 stellte Hr. **Kreil** das Gesetz auf, dafs die magnetische Totalkraft bei Störungen immer geschwächt sey (*Osservazioni sull' intensita, p.* 205). Im Jahre 1840 verwarf er dieses Gesetz, und glaubte das directe Gegentheil davon behaupten zu können (**Holger's** Zeitschrift, Bd. VI S. 130). In dem zweiten Bande der Prager Beobachtungen (S. 26) finden wir endlich auch diese Ansicht umgestofsen, und als neues Resultat den Satz aufgestellt, dafs störende Kräfte die magnetische Erdkraft gar nicht oder nur unmerklich ändern. —

13) Die letzten Bemerkungen des Hrn. **Kreil** betreffen meine Meinung über sein *Variations-Inclinatorium.* Um mir über dieses Instrument ein Urtheil bilden zu können, berechnete ich für den Sommer den täglichen Gang der Inclination aus den Aenderungen der horizontalen und der ganzen Intensität. Die folgende Uebersicht enthält die berechnete und die beobachtete Inclinations-Variation.

	Inclinations-Variation			Inclinations-Variation	
	berechnet.	beobachtet.		berechnet.	beobachtet.
17h	+194",2	−55",9	2h	−138",9	− 2",2
18	+242,5	−48,6	3	−186,6	+ 9,4
19	+164,9	+ 5,8	4	−114,0	−18,1
20	+136,4	+50,1	5	−147,2	− 8,0
21	+190,3	+48,6	6	−127,6	+ 3,6
22	+119,2	+31,2	7	−119,4	−19,6
23	+113,8	+ 2,9	8	− 92,7	− 9,4
0	+ 45,2	− 6,5	9	−149,1	+14,5
1	+ 47,4	−18,9	10	−175,3	+23,2

Da der aus dem täglichen Gange der horizontalen und der ganzen Intensität abgeleitete Gang der Inclination mit dem wirklich beobachteten gar keine Aehnlichkeit hat, und die Richtigkeit der Angaben des Bifilarapparats nicht zu bezweifeln ist, so suchte ich den Grund des Widerspruchs in den mit dem Inclinatorium angestellten Beobachtungen. Allerdings wird auch die Temperatur-

änderung Einfluſs auf die berechnete Variation haben; indessen wird dieser Einfluſs bei derselben Temperatur derselbe seyn, und so muſs er zwei Zahlen, welche Stunden entsprechen, denen gleiche Temperaturen zukommen, auf dieselbe Art afficiren. Es werden z. B. die berechneten Inclinations-Variationen um 21^h und um 9^h beide von den wahren abweichen können, sie müssen aber beide gleich viel differiren, weil die Beobachtungen bei gleichen Temperaturen angestellt sind. Unsere Tafel zeigt nun, daſs die berechnete Inclination bei 21^h um 141",7 gröſser ist als die beobachtete; um 9^h dagegen ist sie 163",6 kleiner. Da diese Consequenz sich so leicht darbietet, so hielt ich es für unnöthig in einer *Recension* noch besonders darauf aufmerksam zu machen.

Nachdem ich nun die einzelnen Bemerkungen des Hrn. Kreil näher betrachtet und keine gefunden habe, welche die von mir ausgesprochenen Urtheile irgend ändern könnte, schlieſse ich mit dem Wunsche, daſs durch die hier gegebenen Erklärungen der von Hrn. Kreil angeregte Streit erledigt seyn möge.

IX. *Ueber die Verbindungen des Phosphors mit dem Schwefel von J. J. Berzelius.*

(Schluſs von Seite 94 dieses Bandes.)

---

2) *Unterschwefelphosphor* (*Underfosforsvaflighet*) [1]) in seiner röthen Abänderung. Ich bereitete Schwefelmangan durch Fällung mit wasserstoffgeschwefeltem Schwefelammonium, wusch, trocknete und erhitzte den Niederschlag in trocknem Schwefelwasserstoff, so lange noch etwas Wasser gebildet ward und etwas Schwefel fortging. Das auf nassem Wege bereitete Schwefelmangan

1) Buchstäblich: *Unterphosphorschweflligkeit.*

kann nämlich nicht gewaschen oder getrocknet werden, ohne dafs sich nicht ein Theil davon in ein Gemenge von Manganoxyd-Oxydul und Schwefel verwandelt, welches aber vom Schwefelwasserstoff wieder in Schwefelmangan zurückgeführt wird, unter Verflüchtigung des freigewordenen Schwefels. Das so erhaltene grüne Schwefelmangan wurde in einen kleinen Apparat gebracht, bestehend aus drei Kugeln, die, einen halben Zoll von einander entfernt, aus einem Barometerrohre geblasen waren; in die mittelste kam das Schwefelmangan. Durch eine Pipette wurde Unterschwefelphosphor auf das Schwefelmangan gebracht und das eine Ende der Röhre verknüpft mit einem Wasserstoffgasapparat, versehen mit einer Chlorcalciumröhre. Nachdem alle atmosphärische Luft ausgetrieben worden, wurde die mittlere Kugel gelinde erhitzt, über einer Weingeistlampe mit cylindrischem Docht, der nur so weit aufgeschraubt war, dafs die Flamme drittehalb Zoll unter der Kugel einen blauen Ring bildete. Das Schwefelmangan verband sich mit dem Unterschwefelphosphor unter so starker Wärme-Entwicklung, dafs der überschüssig zugesetzte Theil des letzteren augenblicklich in beide Seitenkugeln und eine lange Strecke beider Röhrenenden abdestillirte; allein ohne sichtbare Feuererscheinung. Aus dem dem Wasserstoffapparat zugewandten Theil und der ersten Kugel wurde er sodann durch einen Wasserstoffgasstrom zu der mittleren Kugel überdestillirt, von wo er dann bei derselben Wärme, die oben angeführt ist, in die dritte Kugel überdestillirt wurde. Sobald in der ersten und zweiten Kugel kein Unterschwefelphosphor am Glase verdichtet zu werden schien, liefs man die Masse im Wasserstoffgasstrom erkalten. Zwischen der zweiten Kugel und der dritten, welche das Destillat enthielt, wurde die Röhre abgeschnitten.

Die Verbindung war grün, aber gelbgrün, von anderer Farbe als das zum Versuch angewandte Schwefelman-

mangan. Sie hatte auch an der Innenseite des Glases hie und da äufserliche rothe Flecken von rothem Schwefelphosphor, die sich leicht abkratzen liefsen. Die Verbindung bestand aus gelbgrünen Klumpen, die ein eben so gefärbtes Pulver gaben. Sie gab bei trockner Destillation, ohne Glühhitze, flüssigen Unterschwefelphosphor, und hinterliefs ein rein grünes Schwefelmangan. Erhitzt an offner Luft, entzündete sie sich und brannte mit starker Phosphorflamme, unter Hinterlassung eines grünen Schwefelmangans. Bei Uebergiefsung mit Salzsäure löste sich das Schwefelmangan unter heftiger Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas und Hinterlassung pommeranzenfarbener leichter Klumpen von der Form der eingelegten Verbindung. Als unter fortgesetzter Digestion kein Schwefelwasserstoff mehr entwickelt wurde, ungeachtet die Säure noch lange nicht gesättigt war, wurde der Rückstand auf's Filtrum gebracht, wohl mit Wasser gewaschen, so lange dieses salpetersaures Silber fällte, und dann unter einer Glasglocke über Schwefelsäure getrocknet.

Er ist dann ein pommeranzenfarbenes Pulver, welches mit ockergelber Farbe stark abfärbt, ohne Geruch und Geschmack, und erträgt +80° C. und etwas mehr ohne sich zu entzünden. Bei trockner Destillation wird er erst dunkelroth, dann schwarz, und hierauf verwandelt er sich, ohne zu schmelzen, in flüssigen Unterschwefelphosphor, welcher ohne Rückstand überdestillirt. Er ist unlöslich in Wasser und Alkohol, verändert sich nicht beim Kochen mit Salzsäure, und löst sich schwach in kalter Aetzkalilauge. Ist diese concentrirt, so entwickeln sich langsam kleine Blasen von nicht-selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgase, und das Alkali löst in demselben Verhältnifs etwas Schwefelphosphor (*fosforsvaflighet*) und Unterschwefelphosphor. Ich mache die Leser darauf aufmerksam, dafs das Phosphorwasserstoffgas nicht-selbstentzündliches war. Das was sich löst, ist sehr wenig; die Lösung wird blafsgelb und läfst, unter Entwick-

lung des Geruchs nach Schwefelwasserstoff, Schwefelphosphor ($\overset{'''}{P}$) fallen, wenn sie mit Salzsäure gesättigt wird. Bei Digestion oder beim Kochen entstehen gleiche Producte wie bei dem flüssigen Unterschwefelphosphor. Vom Ammoniak wird es in geringer Menge und mit gelber Farbe gelöst.

Unterphosphorschwefliges Phosphorsulfür. Wenn Schwefelzink, bereitet mit der beim Schwefelmangan angegebenen Vorsicht, in einem ähnlichen Apparat, der aber nur zwei Kugeln zu haben braucht, weil bei der Verbindung keine so starke Hitze entwickelt wird, mit Unterschwefelphosphor in Wasserstoffgas, bei eben so geringer Wärme als die zuvor angewandte, behandelt wird, so färbt sich die Masse roth wie Mennige. Diefs geschieht indefs nicht auf einmal, sondern sie bekommt erst rothe Flecke, welche sich dann nach und nach ausbreiten; allein das Ganze wird roth, lange ehe noch aller Unterschwefelphosphor abdestillirt ist. Die Hitze mufs sehr vorsichtig geregelt werden, denn so wie sie im mindesten zu hoch steigt, wird die Masse weifs am Boden. Man läfst sie dann erkalten, bis deren zurückgebliebener Unterphosphorschwefel das Weifsgewordene durchdrungen hat; dann erhitzt man mit mehr Vorsicht. Die geringe Hitze wird fortgesetzt bis der Wasserstoffgasstrom aus der ersten Kugel die letzte Spur sichtbarer Tropfen von Unterphosphorschwefel fortgeführt hat. Nach dem Erkalten schneidet man die Röhre zwischen beiden Kugeln ab, und nimmt die Masse heraus, welche in mennigrothen Klumpen zusammengebacken ist. Sie giebt ein schön rothes Pulver. Erhitzt ist sie leicht entzündlich und verbrennt auf einem Glasscherben; endlich zum Glühen erhitzt, hinterläfst sie eine geschmolzene durchsichtige, in Wasser lösliche Masse, welche wie ein Zinksalz schmeckt und doppelt phosphorsaures Zinkoxyd ist. Bei trockner Destillation wird sie ohne Glühen weifs und giebt einen blafsgelben flüssigen Schwefelphosphor. Von

Salzsäure wird sie zerlegt, und hinterläfst, unter reichlicher Entwicklung von Schwefelwasserstoff, einen rothen Rückstand, welcher die Form der Klumpen behält, und durch abermaliges Kochen mit neuer Salzsäure völlig vom Schwefelzink befreit werden kann. 100 Th. dieser Masse wurden mit Salzsäure ausgezogen, dann die Zinklösung und das Waschwasser mit einem Ueberschufs von kohlensaurem Natron gefällt, zur Trockne abgedunstet und im Platintiegel geglüht. Das erhaltene Zinkoxyd entsprach 45 Th. Schwefelzink, was folglich einen Gehalt von 55 Proc. Schwefelphosphor anzeigt.

Dieser rothe Körper läfst sich an freier Luft oder unter einer Glocke über Schwefelsäure vollständig trocknen. Er hat die Farbe von schöner Mennige und behält dieselbe auch zu feinem Pulver gerieben. Er färbt weniger stark ab als der vorhergehende, läfst sich aber auf der Haut leicht ausstreichen zu einem schönen brandgelben Ueberzug, welcher sich indefs mit einem trocknen Tuch leicht abwischen läfst. Bei ungefähr 50° C. entzündet er sich und brennt mit Phosphorflamme. Bei trockner Destillation wird er zuerst fast schwarz und verflüchtigt sich dann, ohne zu schmelzen und ohne etwas zurückzulassen. Die erkalteten Dämpfe verdichten sich zu einer blafsgelben Flüssigkeit, die weniger gelb ist als der Unterschwefelphosphor. Mit kaltem und concentrirtem Kalihydrat entwickelt sich ein nicht-selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas und im Alkali löst sich eine geringe Menge Schwefelphosphor ($\overset{'''}{\text{P}}$).

Ich habe den so erhaltenen rothen Schwefelphosphor von zwei besonderen Bereitungen analysirt. Bei der ersten Analyse wurde beinahe ein halbes Procent Ueberschufs, bei dem andern ein Drittel Procent Verlust erhalten. Das aus den Barytniederschlägen berechnete Resultat beider Analysen ist:

Phosphor	23,434	23,8
Schwefel	76,566	76,2.

Diefs stimmt nicht genau mit einem Atomverhältnifs, kommt aber so nahe dem folgenden:

Phosphor	6 At.	25,48 Proc.
Schwefel	2 -	74,52 -

dafs ich kein Bedenken trage, diese Verbindung als $Ᵽ^2 S + ᵽS$ anzusehen, oder als zusammengesetzt aus 1 At. rothem Phosphorsulfür und 1 Atom rothem Unterschwefelphosphor. Sie ist dann proportional zusammengesetzt der von H. Rose entdeckten und untersuchten Chlorverbindung $S^2 Ꞓl + S Ꞓl$, worin der Schwefel den Phosphor und das Chlor den Schwefel der oben beschriebenen Verbindung vertritt.

Man sieht unschwer ein, dafs es bei einer Verbindung, wo so geringe Temperaturveränderungen Aenderungen in der Zusammensetzung veranlassen, nicht leicht seyn kann, sie genau auf dem bestimmten Verbindungspunkt zu halten.

Die Analyse der Zinkverbindung führt sehr nahe zu folgendem Verhältnifs:

	Gefunden.	Berechnet.
2 At. Schwefelzink	45	43,356
1 At. $Ᵽ^3 S^2$	55	56,446

$= \acute{Z}n Ᵽ^2 S + \acute{Z}n ᵽ S$. Wir werden weiterhin sehen, dafs die niederen Verbindungen von Schwefel und Phosphor gesättigt werden von 1 At. Schwefelbasis, wie die unterphosphorige Säure von 1 At. Sauerstoffbasis.

Die Verbindung $Ᵽ^2 S + PS$, so wie jede der Schwefelverbindung, aus welcher sie besteht, ist in geringer Menge löslich in erhitztem flüssigen Unterschwefelphosphor, der davon roth wird. Dieser kann im Wasserstoffgas davon abdestillirt werden, und hinterläfst dann die rothe Verbindung in Form eines festen zusammenhängenden rothen kleinen Kuchens. Sie ist nicht löslich in dem kalten Unterphosphorschwefel. Es geschieht zuweilen bei ihrer Bildung, dafs sie mit den Dämpfen von Unterschwefelphos-

phor fortgerissen wird, und sich dann in Form eines rothen Pulvers auf den Boden der condensirten Flüssigkeit absetzt.

Einige Male glückte es, sie mit Schwefel zusammenzuschmelzen; derselbe ward dann dunkelroth und blieb es nach dem Erkalten. Gewöhnlich aber verlor sich die Farbe beim Versuch der Zusammenschmelzung, auf eine Weise, die ich weiterhin zeigen werde.

Da die Verbindung P^2S+PS bei trockner Destillation sich in einen flüssigen Schwefelphosphor umwandelt, der gleiche Zusammensetzung hat, so kann es wohl als ausgemacht betrachtet werden, dafs eine solche chemische Verbindung auch in der flüssigen Modification existiren kann, obgleich es nicht möglich ist, deren Gegenwart auf andere Art zu beweisen, weil kein bestimmtes Kennzeichen sie von einem einfachen Gemenge der flüssigen Bestandtheile in diesem Verhältnisse unterscheidet.

Die eben angeführten Versuche erweisen die niederen Schwefelverbindungen des Phosphors in zwei bestimmt verschiedenen isomerischen Verhalten. Es schien nun, hinsichtlich der rothen, an der Luft in gewöhnlicher Temperatur nicht oxydirbaren Verbindungen, starker Grund zu der Vermuthung vorhanden, dafs die Ursache von deren abweichenden Eigenschaften und deren Farbe, die um so tiefer roth ist, je mehr Phosphor sie enthalten, darin liege, dafs sie Schwefelverbindungen vom Phosphor in seiner rothen allotropischen Modification sind.

Diefs giebt dann weiter Anlafs zu der Vermuthung, dafs das rothe, bei höherer Temperatur gebildete Phosphoroxyd rothen Phosphor als Radical enthalte, und das pommeranzenfarbene bei gewöhnlicher Temperatur der Luft gebildete dagegen Phosphor in seinem gewöhnlichen Zustand einschliefse. Eben so läfst sich vermuthen, dafs die Pyrophosphorsäure die Säure des rothen Phosphors sey, dafs die gewöhnliche Säure Phosphor im ge-

wöhnlichen Zustand als Radical enthalte, und dafs der allotropische Zustand des Phosphors in diesen Verbindungen durch verschiedentliche, nach der Art der Verbindungen ungleiche Einflüsse verändert werde. Da diese rothen Verbindungen mit concentrirter Aetzkalilauge ein nicht-selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas geben, so hat man dadurch einen neuen Grund zu der Vermuthung, dafs das nicht-selbstentzündliche Gas rothen Phosphor enthalte, wie denn schon bekannt ist, dafs das selbstentzündliche Gas durch directes Sonnenlicht in die nicht-selbstentzündliche Modification übergeht, gleich wie der gewöhnliche Phosphor durch Sonnenlicht in die rothe Modification umgewandelt wird. H. Rose's Phosphorstickstoff, bereitet unter Erhitzung, scheint Phosphor in seiner rothen Modification zu enthalten, weil er, wie es auch mit dem rothen Schwefelphosphor der Fall ist, in der Hitze schwarzbraun wird, und, wie jener, beim Erkalten seine hellere Farbe wieder annimmt. Diefs Verhalten verdient um so gröfsere Aufmerksamkeit, als es das erst bisher bekannte ist, wo der ungleiche isomere Zustand sich offenbar als bestehend in dem ungleichen allotropischen Zustand des Radicals erweist, und wo es sich ermitteln läfst, welcher von den allotropischen Zuständen zu der einen oder der andern isomeren Modification gehört.

Unterphosphorschweflige Salze. Der Unterschwefelphosphor hat die Eigenschaft sich auf trocknem Wege mit Schwefelbasen zu verbinden, aber, wie wir beim Mangan- und Zinksalz gesehen haben, ist darin die rothe Modification enthalten. Das Mangansalz erträgt zu wenig Hitze, um eine Probe von dessen Sättigungsvermögen liefern zu können. Defshalb wählte ich zu meinen Untersuchungen die Kupfer- und Silberverbindungen, welche im Allgemeinen die Schwefel-Säuren (*svaflorna*) fester halten als verschiedene von den Schwefelverbindungen der elektropositiven Metalle.

Kupfersalze. Eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd wurde mit Schwefelwasserstoff gefällt, der Niederschlag wohl mit ausgekochtem Wasser gewaschen, ausgeprefst und im luftleeren Raum über Schwefelsäure getrocknet. Das Schwefelkupfer, $\overset{\prime}{Cu}$, wurde auf dieselbe Weise wie das Schwefelzink behandelt. Die Vereinigung geschah mit Heftigkeit und viel Unterschwefelphosphor destillirte so gut wie augenblicklich ab. Der Rückstand wurde bei sehr schwacher Hitze abdestillirt bis alle Spur vom Unterphosphorschwefel in der ersten Kugel verschwunden war. Die herausgenommene Verbindung war schwarzbraun. Beim Reiben gab sie ein etwas heller braunes Pulver, liefs aber zugleich hie und da einige härtere und zähere Körper erkennen, die schwerer vom Pistill abgingen. Diefs war Schwefelkupfer, welches sich nicht mit dem Unterschwefelphosphor verbunden hatte. Bei einem neuen Versuch geschah dasselbe, und es zeigte sich, dafs es bei der hastigen Vereinigung sehr schwer war, das Ganze vollkommen gesättigt zu erhalten. Erhitzt auf einem Platinblech entzündete sich die Verbindung und brannte mit Phosphorflamme, ein hell leberbraunes Pulver hinterlassend. Bei trockner Destillation gab sie Unterschwefelphosphor in flüssiger Form, und hinterliefs dasselbe braune Pulver, welches gelindes Glühen ertrug, ohne sich zu verändern. Das unterphosphorschweflige Schwefelkupfer wurde mit Salzsäure gekocht, um zu sehen, ob es eine Portion von einem phosphorsauren Kupfersalz enthalte. Es gab eine dunkelgelbliche Lösung, welche, abgegossen und mit Wasser gemengt, einen flockigen braunen Niederschlag gab, welcher, mehre Tage in der Flüssigkeit gelassen, dieselbe nicht grünlich färbte, sondern, auf ein Filtrum gebracht, gewaschen und getrocknet, mit Phosphorflamme brannte und ein hell leberbraunes Pulver hinterliefs. Diefs zeigt also, dafs die Verbindung in geringem Grad löslich ist in concentrirter Salzsäure. Von der etwas verdünnten wird sie

nicht angegriffen, und die mit Wasser gefällte Lösung enthält kein Kupfer. Die Verbindung wurde durch Auflösung in Königswasser zerlegt, die Lösung mit kohlensaurem Natron übersättigt, die Masse eingetrocknet und geglüht. Das Salz wurde aus dem Oxyde ausgelaugt, die Lösung mit Salzsäure übersättigt, und die Schwefelsäure, so wie die Salzsäure, auf angeführte Weise ausgefällt. Das Kupferoxyd, welches gewöhnlich nicht völlig vom Platintiegel abgesondert werden kann, wurde wieder in Salpetersäure gelöst, zur Trockne abgedunstet, geglüht und gewägt. Es wurde sodann in verdünnter Salzsäure gelöst, mit ätzendem Ammoniak übersättigt und darauf etwas Chlorcalcium hinzugesetzt, welches aber auch nach 24 Stunden keinen phosphorsauren Kalk absetzte. Auf diese Weise wurden erhalten.

Kupfer	37,57
Schwefel	30,16
Phosphor	30,60
	98,33.

Der Ueberschufs an Schwefelkupfer, der sich schon beim Zerreiben der Verbindung zu erkennen gab, zeigt, dafs, nach Abzug von deren unbestimmter Menge, die Verbindung betrachtet werden mufs als zusammengesetzt aus:

1	At.	Kupfer	33,23
2	-	Schwefel	33,80
2	-	Phosphor	32,97

$=\overset{\prime}{\mathrm{Cu}}\overset{\prime}{\mathrm{P}}$, und folglich als eine Verbindung von 1 Atom Schwefelkupfer im Minimo und 1 Atom Unterphosphorschwefel. Wäre dagegen die Verbindung zusammengesetzt aus 2 At. Schwefelkupfer und 1 At. Unterschwefelphosphor, so würde sie, ungerechnet den offenbaren Ueberschufs an Schwefelkupfer, 44 Proc. Kupfer enthalten. Der Versuch beweist also, dafs der Unterschwefelphosphor von 1 At. Schwefelbasis gesättigt wird.

Künstlich bereitetes Schwefelkupfer im Minimo des

Schwefelgehalts läſst sich nicht zu Pulver zerreiben, weil es weich und zähe ist. So fein zerstoſsen als es sich erhalten lieſs, versuchte ich doch es mit Unterschwefelphosphor zu verbinden, aber er destillirte davon ab. Dagegen entsteht $\overset{\prime}{Cu}\overset{\prime}{P}$, wenn man die vorherige Verbindung der trocknen Destillation aussetzt. Sie giebt zunächst flüssigen Unterschwefelphosphor, und sodann, wenn die Masse zu glühen beginnt, einen etwas schwefelreicheren Schwefelphosphor. In der Retortenkugel bleibt eine Verbindung in Form einer leberbraunen Masse zurück, welche sich nicht durch gelindes Glühen verändert. Sie ist pulverförmig und wird durch Reiben heller an Farbe. Sie giebt, beim Glühen an offner Luft keine Phosphorflamme mehr, sondern röstet nur, unter Entwicklung von schwefliger Säure, mit schwachem phosphorischem Schein zu einer schwarzen oxydirten Masse. Dieſs ist dieselbe Verbindung, welche man erhält, wenn Unterschwefelphosphor auf nassem Wege und bei Ausschluſs der Luft auf eine Lösung von Kupferchlorür in ätzendem Ammoniak einwirkt.

Unterphosphorschwefliges Schwefelsilber. Schwefelsilber im Vacuo bereitet, läſst sich wie $\overset{\prime}{Cu}$ höchst unbedeutend mit Unterschwefelphosphor verbinden; dieser destillirt davon ab, und hinterläſst eine schwarze, wenig phosphorhaltige Masse. Als diese warm mit Salpetersäure behandelt wurde, löste sie sich allmälig zu schwefelsaurem Silberoxyd, mit Hinterlassung eines dunkelbraunen Stoffs, auf den die Säure im Kochen träge einwirkte. Er wurde abfiltrirt, gewaschen und getrocknet. Er war dunkelbraun, und erwies sich vor dem Löthrohr als bestehend aus Silber, Phosphor und Schwefel.

Ich versuchte nun metallisches Silber anzuwenden. Frisch gefälltes und gewaschenes Chlorsilber wurde in einen Platintiegel gebracht, dann Wasser mit einigen Tropfen Salzsäure darauf geschüttet und ein Stück Zink hin-

eingelegt. Nach wenigen Stunden war das Silber reducirt. Nun wurde das Zinkstück herausgenommen, das Zink aus dem Silber kalt durch neuen Zusatz von Salzsäure ausgezogen, das reducirte Metall mit kaltem Wasser gewaschen, und an der Luft getrocknet, ohne Anwendung von Wärme. Ich erwähne dieser Bereitungsart aus dem Grunde, weil das so reducirte Silber, mit siedendem Wasser übergossen oder auch nur einer Temperatur von 50° bis 60° C. ausgesetzt, zusammensinkt, vom Graulichen in's Silberweifse übergeht, und sich in diesem dichteren Zustand nicht so vollkommen zu der gewünschten Verbindung verwandeln läfst, dafs sich nicht beim Reiben im Mörser Silberflitterchen, die der Verbindung entgingen, zeigen sollten. Auf das so bereitete Silber schüttete ich, in einem der beschriebenen Kugelapparate, Unterschwefelphosphor, so dafs das Silber damit getränkt und bedeckt ward. Nachdem sodann die Luft durch Wasserstoffgas verdrängt worden, wurde die Kugel sehr gelinde erhitzt, wobei die Vereinigung mit einer gewissen Heftigkeit geschah, wodurch ein phosphorreicherer Schwefelphosphor überdestillirte. Der Rückstand von Unterschwefelphosphor wurde sodann bei gelinder Hitze in einem Strom von Wasserstoffgas abdestillirt. Das Destillat erwies seinen Ueberschufs an Phosphor dadurch, dafs es viel Phosphorsupersulfür auflöste, welcher nach Beendigung der Destillation hinzugesetzt ward.

Die erhaltene Silberverbindung sah schwarz aus, wurde aber beim Zerreiben, wobei keine Silberflitterchen bemerkt wurden, dunkelbraun, in's Violette spielend; sie ergab sich als dieselbe Verbindung, welche die Salpetersäure im vorhergehenden Versuch ungelöst liefs, obwohl die letztere eine etwas hellere Farbe hatte. Bei trockner Destillation, bei anfangendem Glühen, kam sie in teigigen Flufs, schwoll sehr stark auf, und stieg zum Theil in den Hals der Retorte. Es verdichtete sich flüs-

siger Unterschwefelphosphor und es blieb Schwefelsilber zurück.

Zum Behufe der Analyse wurde sie gemengt mit chlorsaurem Kali und hinreichendem kohlensauren Natron, um die Detonation zu verhindern, als die Masse in einem Porcellantiegel zum Abbrennen erhitzt wurde. Dieses Verfahren mufste angewandt werden, weil Salpetersäure die Verbindung äufserst träge angreift, und Königswasser ist unanwendbar. Die Salzmasse wurde ausgelaugt und hinterliefs metallisches Silber. Die Lösung wurde auf zuvor angegebene Weise behandelt. Die Analyse gab:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Silber	63,76	1	62,97
Schwefel	18,25	2	18,75
Phosphor	18,00	2	18,28
	100,01		

was unwiderleglich darthut, dafs die Verbindung $\acute{A}g\acute{P}$ ist, und dafs 1 At. Schwefelbasis von 1 At. Unterschwefelphosphor gesättigt wird.

Unterphosphorschwefliges Schwefelquecksilber. Wenn unter denselben Vorsichtsmafsregeln fein geriebener Zinnober mit Unterschwefelphosphor erhitzt wird, so vereinigen sich beide, aber die dabei entstehende Temperatur-Erhöhung ist nicht besonders grofs, und es destillirt sehr wenig Unterschwefelphosphor über. Nach vollständiger Abdestillation des Letzteren in einem Strom von Wasserstoffgas bleibt eine zusammengeschrumpfte schmutziggrüne Masse zurück, die durch Zerreiben brandgelb wird. Wenn bei deren Bereitung die Hitze nicht mit vieler Vorsicht geregelt wird, so sieht man in dem unten liegenden Theil der Masse hier und da kleine Quecksilberkugeln. Bei gelinder trockner Destillation giebt sie Quecksilber und hinterläfst einen fast weifsen

Rückstand. An der Luft wird sie dunkler und allmälig fast schwarz, das Pulver davon schwarzgrün.

Unterphosphorschwefliges Schwefeleisen. Wenn feingeriebenes künstliches Schwefeleisen, $\overset{\prime\prime}{Fe}+6\overset{\prime}{Fe}$, auf angeführte Weise mit Unterschwefelphosphor behandelt wird, so vereinigen sich beide mit Heftigkeit, und das zuvor dunkelgelbe, etwas glänzende Pulver wird kohlschwarz und bleibt pulvrig. Es ist $\overset{\prime}{Fe}\overset{\prime}{P}$, verunreinigt mit etwas $\overset{\prime}{Fe}{}^2\overset{\prime\prime\prime}{P}$, entstanden aus dem in der Schwefelverbindung enthaltenen $\overset{\prime\prime}{Fe}$.

Diese Versuche beweisen hinreichend, dafs Unterschwefelphosphor sich mit Schwefelbasen verbindet, und dafs dessen neutrale Verbindungen aus 1 At. von ihm und 1 At. der Schwefelbasis bestehen. Wir haben gesehen, dafs der Phosphor in seinen niederen Schweflungsstufen, wie man es *a priori* erwarten konnte, seinen entsprechenden Verbindungsstufen mit Sauerstoff folgt; das Sulfuretum entspricht dem Oxyde, und der Unterschwefelphosphor der unterphosphorigen Säure. Das Daseyn dieser letzteren ist indefs in Frage gestellt worden, nachdem sie längst bekannt war. Es ist fast Sitte geworden, wenigstens in gewissen chemischen Schulen, beim Auftreten von Erscheinungen, deren Grund man nicht richtig einsieht, eine Erklärung mit Umstofsung aller wohlbegründeten Ansichten zu erdichten. Die Leichtigkeit, Theorien zu machen, ist verführend für die, welche nicht fühlen, wie schwer es ist, richtige aufzustellen.

Neulich hat A. Wurtz [1]) eine Untersuchung über die Zusammensetzung der unterphosphorigsauren Salze angestellt, und dabei gefunden, dafs sie alle eine gewisse Anzahl Atome Wasser enthalten, und dafs, wenn sie mehr als zwei Atome enthalten, dieselben in der Wärme ausgetrieben werden können, mit Zurücklassung

1) Annalen der Chemie und Pharmacie, von F. Wöhler und J. Liebig, Bd. XLIII S. 318.

der beiden Atome, die das Salz erst in erhöhter Temperatur verlassen, wobei Phosphorwasserstoff entweicht, und die Basis phosphorsauer zurückbleibt. Wurtz schliefst daraus, dafs die ältere Ansicht von einem Oxydationsgrad des Phosphors, bestehend aus PO, nicht mehr haltbar sey, und dafs das, was wir unterphosphorige Säure nennen, ein zusammengesetztes Radical enthalte, bestehend aus PH^2, verbunden mit 3 At. Sauerstoff; damit glaubt er alle Erscheinungen erklären zu können. Er hat dabei vergessen, dafs die Verbindung $P + O$ in der natürlichen Oxydationsreihe des Phosphors liegt und existiren mufs, dafs die Begierde des Phosphors zur Verbindung mit Sauerstoff im Verhältnifs von $P + 5O$ so grofs ist, dafs dessen niedere Oxydationsstufen, auch das Oxyd, bei einer gewissen und doch nicht sonderlich hohen Temperatur, sich in Phosphor und Phosphorsäure zerlegen, und die Begierde des Phosphors zur Verbindung mit Sauerstoff so kräftig ist, dafs wenn Wasser bei dieser Temperatur zugegen ist, dieses zerlegt wird, und Phosphorsäure nebst Phosphorwasserstoff entstehen; alles Umstände, die wohl bekannt sind, und nicht entfallen dürfen.

Es bleibt noch übrig einen Grund für die Gegenwart dieses Wassers aufzufinden, und auch das liegt nicht gar fern. Wir haben gelernt, dafs die gewöhnlichen phosphorsauren Salze, welche aus $2\dot{R} + \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$ bestehen, wie viel Atome Wasser sie auch aufnehmen mögen, dieselben bei einer wenig erhöhten Temperatur entweichen lassen, aber 1 Atom davon behalten, welches nicht eher fortgeht als in höherer Temperatur. Es ist dabei unentschieden, ob sie fortgehen, ehe die Phosphorsäure in Pyrophosphorsäure übergeht, oder ob es gleichzeitig geschieht. Diefs Verhalten, unrichtig verstanden, hat das Gedankenspiel von drei- und mehr-basischen Säuren veranlafst. Die unterphosphorige Säure sättigt, wie der Unterschwefelphosphor, 1 At. Basis, und behält in seinen

Er eignet sich übrigens zu diesen Versuchen in sofern weit besser, als das Chromoxyd, da dieses während des Glühens viel Wasser verliert, und aufserordentlich am Volumen abnimmt, wodurch bei den Versuchen einige Unsicherheit entsteht. Diefs ist bei dem Gadolinit nicht der Fall.

Ich wandte bei den Versuchen mit dem Gadolinit einen andern und zweckmäfsigeren Apparat an, als ich beim Chromoxyd benutzt hatte. Ich legte ganze Stücke des Minerals in eine Glasröhre von möglichst engem Durchmesser und von schwer schmelzbarem Glase, welche an einem Ende zugeschmolzen war. Mit dem offnen Ende war die Glasröhre mit einer langen Thermometerröhre luftdicht in Verbindung gebracht, welche, am Ende gebogen, in eine Flüssigkeit tauchte. Die Glasröhre mit den Gadolinitstücken wurde durch Kohlenfeuer zum gleichförmigen Glühen gebracht, wodurch gleichmäfsig ein Theil der erhitzten Luft durch die Flüssigkeit stieg. So wie aber bei einigen Stücken des Minerals die Lichterscheinung sich zeigte, wurde plötzlich die Luftentwicklung bedeutend stärker; nach Beendigung der Lichterscheinung aber so gleichmäfsig wie vorher.

Dieser Versuch, der sehr oft mit demselben Erfolge wiederholt wurde, zeigt offenbar, dafs bei der Lichterscheinung auch eine Erhöhung der Temperatur stattfindet. Als ich in demselben Apparate auf ähnliche Weise Chromoxyd behandelte, konnte ich ebenfalls während der Lichterscheinung eine reichlichere Luftentwicklung stattfinden sehen, doch lange nicht so deutlich wie beim Gadolinit. Noch undeutlicher und zweifelhaft war das Resultat als ich auf ähnliche Weise Titansäure behandelte, die freilich die Lichterscheinung beim Glühen nicht so glänzend zeigt wie das Chromoxyd.

Es folgt aus diesen Versuchen, dafs allerdings die merkwürdige Lichterscheinung beim Glühen einiger Substanzen mit einer Erhöhung der Temperatur verbunden ist,

ist, dafs aber dieselbe namentlich beim Chromoxyd, und besonders bei der Titansäure, nicht bedeutend seyn kann, wie diefs hinsichtlich des Chromoxyds auch aus meinen früheren Versuchen geschlossen werden konnte.

Beim Gadolinit von Ytterby ist, wie diefs Scheerer beim Gadolinit von Hitterö gezeigt hat, nach dem Glühen und erfolgter Lichterscheinung das specifische Gewicht gröfser als vorher. Die verschiedenen Stücke desselben zeigen aber, sowohl im ungeglühten als auch im geglühten Zustande nicht dasselbe, sondern ein ziemlich verschiedenes specifisches Gewicht. Diefs ist merkwürdigerweise sogar bei den verschiedenen Bruchstücken von einem und demselben gröfseren Stücke der Fall. Es geht hieraus hervor, dafs das Mineral an verschiedenen Stellen eines Stückes verschieden zusammengesetzt seyn mufs.

Ich fand das specifische Gewicht des ungeglühten Gadolinits von Ytterby bei verschiedenen Stücken als Resultat von mehr als 30 Versuchen zwischen 4,097 und 4,226, das des geglühten zwischen 4,287 und 4,456, wobei ich bemerke, dafs die Stücke des Gadolinits, welche im ungeglühten Zustand ein höheres specifisches Gewicht hatten, auch nach dem Glühen ein höheres specifisches Gewicht erhielten. Der Glühungsverlust betrug nur zwischen 0,38 und 0,43 Procent.

XI. *Leichte Darstellungsart reiner Zirkonerde; von Th. Scheerer in Christiania.*

Wenn man gepulverten und geschlemmten Zirkon, nach Wöhler's Vorschrift, mit seiner vierfachen Gewichtsmenge kohlensaurem Natron vermischt, und das Gemenge in einem Platintiegel schmilzt, so erhält man, durch Behandeln der geschmolzenen Masse mit Wasser, eine Auflö-

sung von kieselsaurem Natron und kohlensaurem Natron, in welcher Flocken von Eisenoxyd, zuweilen auch von Manganoxyd und einigen anderen Stoffen aufgeschwemmt werden, sobald man die Flüssigkeit umrührt. Auf dem Boden des Glases, in welchem sich die Solution befindet, bemerkt man dagegen eine bedeutende Menge eines schwereren, weifsen, sandartigen Pulvers, welches man leicht für unaufgeschlossenen Zirkon halten kann. Bei näherer Untersuchung findet man jedoch, dafs dasselbe eine krystallisirte Verbindung von Zirkonerde mit Natron ist. Man braucht also nur die über demselben stehende Flüssigkeit mit den darin aufgeschwemmten Substanzen abzugiefsen, und diesen Schlämmprocefs mit reinem Wasser mehrere Male zu wiederholen, um das Zirkonerde-Natron zu isoliren. Dasselbe kann zuletzt noch auf einem Filtrum ausgewaschen werden, wobei jedoch zu bemerken ist, dafs diefs nicht zu lange fortgesetzt werden darf, weil jene Verbindung von reinem Wasser nach und nach zersetzt wird, und sich ein Theil Zirkonerde als die in Säuren unlösliche Modification abscheidet. Wird das Zirkonerde-Natron mit Salzsäure übergossen, so erhitzt sich die Masse unter starkem Aufschwellen, aber ohne Gasentwicklung. Fügt man nach einiger Zeit Wasser hinzu, so erhält man eine vollkommene klare Solution, aus welcher man durch Fällung mittelst Ammoniak und Auswaschen völlig reines, schneeweifses Zirkonerdehydrat abscheiden kann. — Es ist möglich, dafs die Bildung des Zirkonerde-Natrons zu dem Glauben Veranlassung gegeben hat, als erfordere die Aufschliefsung des Zirkons durch Schmelzung mit kohlensaurem Natron eines sehr hohen Hitzgrades. Die Verbindung der Zirkonerde mit dem Natron scheint sich bei einer starken Rothglühhitze zu bilden, oder wenigstens doch bei einer Temperatur, welche unter der Weifsglühhitze liegt.

XII. *Vergleich der ringförmigen Gebirgsmassen der Erde mit denen des Mondes; von Herrn Elie de Beaumont.*

(*Compt. rend. T. XVI p.* 1032.)

Nach dem Ingenieur-Hydrographen Hrn. De la Marche hält die Lagune von Bongbong, in welcher sich der Vulkan Taal befindet, ungefähr 10 Lieues im Umfang; diefs setzt einen inneren Durchmesser von fast 3 Lieues oder 16666 Meter voraus. Die von NO. nach SW. gerichtete Insel ist etwa eine Lieue lang und etwas weniger breit; man kann einen mittleren Durchmesser von $2\frac{1}{2}$ Lieues oder 13890 Meter für sie annehmen [1]). Der grofse Kra-

1) Auf dieser Insel, die in der Mitte der Lagune liegt, befindet sich der Vulkan. Die Lagune steht durch einen kleinen Flufs mit der zwischen *Luçon* und *Mindoro* liegenden Baie in Verbindung; ihre Tiefe geht von 7 bis 30 Meter; ihr Wasser ist trinkbar, es leben Fische darin, ist aber dennoch keineswegs rein. Der Rand des auf der von Vegetation fast entblöfsten Insel liegenden Kraters erhebt sich in den höchsten Punkten etwa 150 Meter über das Niveau der Lagune. Er ist kreisrund, schon nach aufsen steil, und nach innen fast senkrecht. Der Boden dieses Kraters liegt etwa 30 Meter über dem Niveau der Lagune. Er enthält einen zweiten weniger regelmäfsig geformten Krater von etwa ein Fünftel der Höhe des äufsern. Dieser nimmt etwa die Hälfte des Flächeninhalts ein, und enthält einen See von 1 Meile (Mille) Länge und 0,2 Breite, der mit einer gelben Flüssigkeit gefüllt ist (Schwefel), auf welcher schwarze Flecke schnell entstehen, etwas verweilen, obgleich in schwacher Siedbewegung, wachsen und dann verschwinden. Der Raum zwischen beiden Kratern ist zum gröfseren Theil flach und eben, zum kleineren auch einen See darstellend, aber mit ruhiger Oberfläche. Im Innern des kleinen Kraters befinden sich Hügel, die wiederum Kratere sind, und diese stellen den eigentlichen Vulkan dar, indem aus ihnen Wirbel von weifsen, dicken, schwefligen Dämpfen emporsteigen. (De La-Marche, *Compt. rend. T. XVI p.* 756. — Vergl. übrigens L. von Buch in dies. Ann. Bd. X S. 201.)

ter hat einen innern Durchmesser von etwa anderthalb Meilen (Mille) oder 2778 Meter. Der kleine, in dem grofsen eingeschlossene Circus scheint etwas weniger als eine Meile oder etwa 1700 Meter im Durchmesser zu halten.

Alle diese Durchmesser würden für Eruptionskratere ungeheuer seyn; allein für Erhebungskratere haben sie nichts Aufserordentliches.

Auf der Oberfläche des Mondes gewahrt man eine grofse Anzahl Ringgebirge, von denen einige mehre concentrische Circus zeigen. Die schönen Karten von Lohrmann und von den HH. Beer und Mädler erlauben die Durchmesser dieser Mondscircusse zu berechnen. Es giebt deren von allen Dimensionen, von den kleinsten an, welche die Fernröhre zu messen erlauben, bis zu welchen von 90000 Meter Durchmesser.

Um eine richtige Grundlage für die Vergleichungen zu haben, zu welchen die Aehnlichkeit dieser verschiedenen Gestalten führen kann, gebe ich hier eine Tafel über die Durchmesser einer gewissen Zahl von Ringgebirgen der Erde und des Mondes [1]).

Vergleicht man die Durchmesser dieser Ringe, so darf man nicht vergessen, dafs wenn jeder von ihnen die Grundfläche eines Trichters von gleichem Winkel wäre, alsdann die Rauminhalte dieser Trichter sich verhalten würden wie die *Kuben* ihrer schon so ungleichen Durchmesser. Die Auswurfskegel verhalten sich in Bezug auf die Kräfte, durch welche sie erzeugt wurden, wie ihre Volume. Nun ist der Kubus von 91200 Meter (Durchmesser des Tycho, eines Ringgebirges auf dem Mond) mehr als 94 Millionen Mal gröfser als der Kubus von 200 Meter, dem Durchmesser vom Krater des *Mosen-*

1) Ich habe anderswo einige dieser Massen nach demselben Maafsstabe und in derselben Zeichnungsweise abgebildet. Siehe *Mémoires de la Société d'histoire naturelles de Paris, T. V p.* 16; und *Annales des Sciences naturelles, T. XXII* (1831) *p.* 88.

bergs, der bei weitem nicht der kleinste Auswurfskegel auf der Erde ist, sondern blofs der kleinste, von denen ich eine genaue Messung gefunden habe. Freilich ist auf der Mondoberfläche die Schwere fast sechs Mal geringer als auf der Erdoberfläche; und wahrscheinlich sind die Substanzen, aus welchen die Oberfläche des Mondes besteht, weniger dicht als die, welche die Kruste der Erde zusammensetzen. Diese Betrachtung vermindert das Mifsverhältnifs zwischen den Kräften, die in's Spiel gesetzt werden mufsten, um auf dem Wege der Eruption den Krater des *Mosenberg* und den des Ringgebirges des Tycho hervorzubringen. Indefs bleibt doch das Mifsverhältnifs so grofs, dafs Personen, die es in Betracht nehmen, ohne Zweifel nicht sehr geneigt seyn werden, den Tycho und die übrigen Ringgebirge des Mondes als blofse Eruptionskegel anzusehen. Sie haben vielmehr Aehnlichkeit mit den Erhebungskrateren.

Vergleichende Uebersicht der Durchmesser gewisser ringförmiger Gebirgsmassen auf der Erde und dem Monde.
(Die Ringgebirge des Mondes sind mit einem *M* bezeichnet.)

	Meter
Krater des Mosenberg (Eifel) etwa	200
- - Puy-de-Jume (Auvergne)	220
- genannt le creux Morel (Auvergne)	240
- östlicher d. Puy de Come (Auvergne)	265
- des Puy de la Nugère (Auvergne)	284
- genannt le Nid de la Poule (Auvergne)	300
- des Puy de Pariou (Auvergne)	310
- - Berges Bar (bei Alègre, Velay)	350
- - Aetna i. J. 1834	350
- - Roderberg (bei Bonn)	500
Lac Paven (Auvergne)	700
Krater des Vesuvs (in sein. Max.)	700
Gour de Tazana (Auvergne)	800
Circus der Insel Amsterdam	900

	Meter
Uelmersee (Eifel)	950
Krater des Aetna (in sein. Max., i. J. 1444)	1500
- - Pichincha (bei Quito)	1500
Meerfelder Maar (Eifel)	1600
Innerer Circus des Vulkans Taal	1700
α des Ptolemäus (*M*)[1]	2190
Laacher See (Eifel)	2600
Aeufserer Circus des Vulkans Taal	2778
Circus des Mont-Dore	3000
Circus der Somma (Vesuv)	3600
Censorinus, *a* von Pallas (*M*)	4015
Taquet (*M*)	4370
Circus d. Kirauea (Owhyhee, Sandwich Ins.)	4600
Circus d. Val del Bove (Aetna)	5500
- der Rocca-Monfina (Königr. Neapel)	5500
Caldera der Insel Palma	6600
Ariaclaus (*M*)	6650
Sulpicius Gallus (*M*)	6930
Linné (*M*)	7280
Circus der Insel Santorin	7300
Dollond (*M*)	7660
Circus des grofsen Pays-Brûlé (Vulkan auf Bourbon)	7800
Euclides, Aratus (*M*)	8030
Higinus (*M*)	8390
Solfatara von Urumtzi (Tartarey)	9000
Circus d. Cantal (Auvergne)	10000
Messier (*M*)	10580
Carlini (*M*)	10940
Hortensius (*M*)	11310
Caldera auf Teneriffa	13000
Conon (*M*)	13860

1) Der Mond zeigt eine sehr grofse Anzahl so kleiner Circus als dieser ist; allein es hält schwer ihren Durchmesser auf der Karte zu messen.

	Meter
Theon junior (*M*)	13860
Theon senior (*M*)	14230
Alfragan (*M*)	15320
Bode. Torricelli (*M*)	15690
Dionysius (*M*)	16060
Bessel (*M*)	16400
Lagune von Bongbong (worin der Taal)	16500
Biot (*M*)	17880
Sosigenes (*M*)	18240
Circus von Oisans (Dauphiné)	20000
Diophantus (*M*)	21160
Bouguer (*M*)	21500
Ukert (*M*)	21890
Gay-Lussac (*M*)	22620
Lalande (*M*)	26600
Maskelyne (*M*)	29190
Triesnecker (*M*)	31000
Arago (*M*)	32470
Herschel (*M*)	32840
Mösting (*M*)	33900
Polybius (*M*)	35000
Playfair (*M*)	36800
Geber (*M*)	37200
Tacitus (*M*)	40900
Manilius (*M*)	44500
Parry (*M*)	47800
Archimedes (*M*)	50000
v. Buch (*M*)	50300
Deluc (*M*)	51000
Aristillus (*M*)	52100
Abulfeda (*M*)	58300
Eudoxus (*M*)	63800
Pentland (*M*)	64900
Werner (*M*)	66900
Circus der Insel Ceylon	70000

	Meter
Bulliald (*M*)	71100
Aristoteles (*M*)	82100
Archimedes (*M*)	87500
Tycho (*M*)	91200
Langrenus, Patavius, Alphons, v. Humboldt, Boussingault, weniger regelmäfsige Gestalten (*M*)	140000
Mittlerer Durchmesser des Gebirgskranzes von Böhmen, etwa	200000

XIII. *Ueber den Uwarowit.*

Im XXIV. Bande S. 388 d. Annalen machte Hr. Hefs auf ein chromhaltiges krystallisirtes Mineral von *Bisserks* im Ural aufmerksam, das er, ohne damit wegen seiner Seltenheit eine quantitative Analyse anstellen zu können, für eine neue Mineralspecies hielt, und dasselbe *Uwarowit* nannte. G. Rose (in seiner Reise nach dem Ural, Bd. I S. 380 und Bd. II S. 517) beschreibt das Mineral genauer, und führt noch einen zweiten Fundort an, nämlich Kyschtimsk, im südlichen Ural, wo es sich aber nicht krystallisirt findet. An beiden Orten kommt es mit Rhodochrom auf Chromeisenstein vor [1]).

In den neu erschienenen Verhandlungen der mineralogischen Gesellschaft von Petersburg für's Jahr 1842, S. 55, wird eine quantitative Analyse dieses Minerals von A. Komonen mitgetheilt. Derselbe fand in hundert Theilen desselben:

1) Siehe den folgenden Aufsatz.

		Sauerstoffmengen.	
Kieselerde	37,11	19,277	
Thonerde	5,88	2,746	9,483
Chromoxyd	22,54	6,737	
Eisenoxydul	2,44	0,555	
Kalkerde	30,34	8,521	9,501
Talkerde	1,10	0,425	
Wasser	1,01	0,897	
	100,42.		

Diese Analyse, obgleich der Gang derselben nicht angegeben, namentlich nicht erwähnt ist, auf welche Weise Thonerde vom Chromoxyd getrennt wurde, scheint mit Genauigkeit angestellt worden zu seyn. Hr. Komonen giebt für die Zusammensetzung des Minerals die ausführliche Formel:

$$\dot{M}g^3\dddot{S} + \dot{F}e^3\dddot{S} + 19\dot{C}a^3\dddot{S} + 6\dddot{Al}\dddot{S} + 15\dddot{Cr}\dddot{S} + 6\dot{H}$$

und die abgekürzte:

$$\left.\begin{matrix}\dot{M}g^3\\ 7\dot{F}e^3\\ \dot{C}a^3\end{matrix}\right\}\dddot{Si} + 7\left\{\begin{matrix}\dddot{Al}\\ \dddot{Cr}\end{matrix}\right\}\dddot{Si} + 2\dot{H}$$

Das Wasser ist im Minerale gewifs nur ein zufälliger Bestandtheil, und rührt vielleicht von Feuchtigkeit im Mineralpulver her. Auch giebt Hefs an, dafs das Mineral im Kolben erhitzt werden kann, ohne Wasser abzugeben, und ohne zu decrepitiren. Wenn das Wasser aber nur ein zufälliger Bestandtheil im Mineral ist, so hat dasselbe ganz die Zusammensetzung eines Granats, womit auch die Krystallform, die ein Dodecaëder ist, übereinstimmt [1]). Dasselbe ist eine sehr interessante Art des Granat, und zwar ein *Kalkchromgranat* [2]). Der

1) Fuchs vermuthet auch schon, dafs der Uwarowit nichts anderes als ein chromhaltiger Granat sey. (Naturgeschichte des Mineralreichs. S. 199.)

2) Vergl. die Nomenclatur der Granat-Species in G. Rose's Reise nach dem Ural, Th. II S. 488.

Name Uwarowit, an welchen sich keine chemische oder mineralogische Erinnerung knüpft, kann daher füglich für diese Abänderung des Granats wegfallen, da die andern Abänderungen desselben dem Kalkchromgranat analoge Namen schon seit längerer Zeit besitzen.

Breithaupt hat das spec. Gewicht des Kalkchromgranats zu 2,969 angegeben. Von Hrn. Komonen wird es indessen nach einem Mittel aus drei Versuchen durch die Zahl 3,4184 bezeichnet, die zwar immer noch zu den niedrigen gehört, die beim Granate vorkommen, aber doch noch bestimmte Abänderungen des Granats übertrifft. H. R.

XIV. *Der Rhodochrom.*

Da dieses von Fiedler auf der Insel *Tino* entdeckte und später von G. Rose auch am Ural aufgefundene Mineral noch nicht in diesen Annalen beschrieben worden ist, so erlauben wir uns hier, aus des Letzteren Reisewerk nachstehende Notiz mitzutheilen [1]).

»Der Rhodochrom scheint im Ural (bei Kyschtimsk) in viel gröſserer Menge vorzukommen als auf der griechischen Insel Tino. Seine Eigenschaften sind folgende.«

»Er findet sich derb, zuweilen mit sehr fein-schuppig-körnigen, in der Regel aber nicht erkennbaren Zusammensetzungsstücken und einem ausgezeichnet splittrigen Bruch.«

»Er ist graulichschwarz, in dünnen Stücken pfirsichblüthroth, in Pulver röthlichweiſs; an den körnigen Stellen glänzend von Perlmutterglanz, in den dichten nur schwach schimmernd, stark durchscheinend an den Kan-

1) G. Rose, mineralogisch-geognostische Reise nach dem Ural, Altai und kaspischen Meere, Bd. II (1842) S. 157.

ten. Härte unter der des Kalkspaths; specifisches Gewicht =2,668.«

»Vor dem Löthrohr im Kolben erhitzt, wird er graulichweifs und undurchsichtig, und es sublimirt sich dabei Wasser. In der Platinzange erhitzt, erleidet er dieselben Veränderungen, und schmilzt im strengen Feuer an den äufseren Kanten zu einem gelben Email. Im Borax ist er, in Pulverform angewandt, leicht auflöslich, und bildet ein schön chromgrünes Glas, dessen Farbe am deutlichsten erst bei dem völligen Erkalten des Glases hervortritt. In Phosphorsalz ist er bei einem geringen Zusatz zu einem ganz klaren Glase auflöslich; nur bei stärkeren Zusatz scheidet sich eine sehr durchsichtige Kieselsäure aus, und das Glas opalisirt beim Erkalten. Die Farbe desselben ist wie beim Boraxglase, nur etwas lichter. Mit Soda schmilzt er zu einer gelblichen undurchsichtigen Masse zusammen. Gepulvert und mit Kobaltsolution erbitzt, wird er blau. Von Chlorwasserstoffsäure wird er nur schwer zersetzt.«

»Mit kohlensaurem Alkali geglüht, löst er sich im Wasser vollständig auf, und bildet eine so gelbe Auflösung, wie neutrales chromsaures Alkali. Mit Chlorwasserstoffsäure versetzt, nimmt die Auflösung durch Bildung von zweifach-chromsaurem Alkali eine orangengelbe Farbe an, gelatinirt beim Abdampfen bei einer gewissen Concentration und wird grün. Zur Trocknifs abgedampft, mit Wasser digerirt und filtrirt, bleibt auf dem Filtrum ein Gemenge von Kieselsäure mit etwas braunen Chromoxyd zurück, während die abfiltrirte, dunkelgrün gefärbte Flüssigkeit, aufser Chromoxyd, sehr viele Talkerde und nur eine geringe Menge Thonerde enthält. Kalkerde findet sich in demselben nicht.«

»Hienach hat der Rhodochrom sowohl in seinen Eigenschaften als auch in seiner chemischen Zusammensetzung eine grofse Aehnlichkeit mit dem Serpentin; er unterscheidet sich von ihm besonders nur durch seine in

dünnen Stücken rothe Farbe und seinen Chromgehalt, der jene hervorgebracht hat. Dieser Chromgehalt ist aber, wenn er auch nicht grofs zu seyn scheint, immer auffallend, da der Serpentin keine Basen enthält, die durch Chromoxyd ersetzt werden können [1]).«

Der Rhodochrom von Kyschtimsk kommt in dem erwähnten Stück mit Chromeisenerz oder vielmehr mit einer schwarzen, im Striche braunen und mit dem Messer ritzbaren Masse vor, in welcher Chromeisenerz in kleinen Körnern und Krystallen in grofser Menge eingemengt, und die daher für sich allein schwer zu untersuchen ist. Der Rhodochrom bildet von dem ziemlich grofsen Stücke die bei weitem gröfsere Hälfte; die andere nimmt die schwarze Masse mit dem Chromeisenerz ein, die aber gleichfalls von Rhodochrom in kleinen Gängen und Schnüren durchsetzt wird [2]).«

XV. *Der Leuchtenbergit.*

Unter diesem Namen hat Hr. A. Komonen in den Verhandlungen der mineralogischen Gesellschaft zu Petersburg, S. 64, ein Mineral beschrieben, das sich in den Schischimskischen Bergen bei Slatoust im Ural findet.

1) Einen geringen Chromgehalt hat mein Vater schon vor langer Zeit in dem Serpentin von Zöblitz nachgewiesen. *G. R.*

2) Der griechische Rhodochrom stimmt, wie ich mich selbst durch Besichtigung der Sammlung des Hrn. Fiedler überzeugen konnte, mit dem uralischen vollkommen überein; doch findet er sich, wie es auch Hr. F. beschreibt, nur in geringer Menge und in dünnen Ueberzügen auf dem Chromeisenerz. — Nach den Stücken in der K. Sammlung zu Berlin scheint der Rhodochrom noch an mehren Orten mit dem Chromeisenerz vorzukommen, z. B. am Gulsen in Kraubat in Steiermark, und bei Baltimore, wo die Chromeisenerzkrystalle in ihm eingewachsen sind. *G. R.*

Es kommt in zusammengehäuften, ziemlich grofsen, übrigens aber nicht vollkommen ausgebildeten Krystallen von der Form eines Rhomboëders vor [1]). Die Farbe der Krystalle ist in Massen gelblich, in dünnen Blättern aber weifs. Es hat eine blättrige Textur und Perlmutterglanz [2]). Die dünnen Krystalle sind durchsichtig. Das spec. Gewicht ist 2,71. Es fühlt sich fett an, läfst sich mit einem Messer schneiden und nimmt Eindrücke vom Nagel an. Die Härte desselben ist zwischen Kalkspath und Gyps. Mit Phosphorsalz schmilzt es zu einer Kugel, welche, während sie noch heifs ist, eine schwach bouteillengrüne Farbe hat; nach dem Erkalten wird sie aber vollkommen farblos und opalisirt. Mit Borax giebt es ein durchsichtiges Glas, welches nach dem Erkalten farblos ist. Mit Soda erhält man kein durchsichtiges Glas, sondern nur eine Schlacke.

Hr. Komonen hat in zwei Analysen folgende Resultate erhalten:

	I. Vermittelst Fluorwasserstoffsäure.	II. Vermittelst kohlens. Natrons.	Sauerstoffmengen.
Kieselerde	—	34,23	17,782
Thonerde	17,154	16,31	7,617
Eisenoxyd	3,391	3,33	0,758
Kalkerde	1,417	1,75	0,491
Talkerde	34,489	35,36	13,687
Wasser	8,561	8,68	7,715
		99,66.	

Hr. Komonen leitet daraus die Formel:

$$6\,Mg\dddot{Al} + 7\,(Mg^3\dddot{Si}^2) + 9\,Mg\dot{H}^2$$

ab. Er hält es also für eine Verbindung eines Aluminats, eines Silicats und eines Hydrats. Mehrere Gründe,

1) An den Stücken, die die Königl. Mineraliensammlung in Berlin erhalten hat, haben die Krystalle die Form von sechsseitigen Tafeln, und eine grofse Aehnlichkeit mit dem Chlorit.

2) Die Krystalle sind parallel der Hauptfläche der Tafel spaltbar.

vorzüglich auch die vollkommene Zersetzbarkeit vermittelst Fluorwasserstoffsäure und kohlensauren Natrons machen es sehr unwahrscheinlich, dafs es ein Aluminat enthält. Die wahrscheinliche Formel ist vielleicht:

$$\dddot{Al}\,\dddot{Si} + \dot{Mg}^{3}\,\dddot{Si} + 3\,\dot{Mg}\,\dot{H}.$$

Diese Formel würde die richtige seyn, wenn der Eisengehalt als Oxydul angenommen würde, das mit der Magnesia isomorph ist. Freilich aber ist dann der Kieselsäuregehalt um einige Procente zu hoch. Die Formel kommt in den ersteren Gliedern völlig überein mit der Formel des Chlorits nach v. Kobell und Varrentrapp, und unterscheidet sich von dieser nur durch das letzte Glied, das bei dem Chlorite $2\,\dot{Mg}\,\dot{H}$ ist [1]).

Das Mineral ist dem Herzog von Leuchtenberg zu Ehren benannt worden.

XVI. *Die Bohrlöcher von Grenelle und Neusalzwerk.*

Schon zu mehren Malen haben wir Nachricht gegeben von der Tiefe dieser Bohrlöcher und der Temperatur des aus ihnen hervorsprudelnden Wassers. (Siehe unter andern Bd. XXXXVIII S. 382 und Bd. LIII S. 408.) Was uns heute veranlafst nochmals auf diesen Gegenstand zurückzukommen, ist eine Abbildung vom Greneller Bohrloch, welche Hr. Mulot, Director der dortigen Bohrarbeiten, in Kupferstich herausgegeben, und die Güte des Hrn. v. Humboldt uns zur Benutzung überlassen hat. Wir haben sie auf Taf. III Fig. 25 im verkleinerten Maafsstabe und mit Fortlassung einiger aufserwesentlichen Details wieder gegeben, und daneben, in Fig. 26, nach demselben Maafsstabe einen Durchschnitt vom Neusalzwerker Bohr-

1) Vergl. diese Annalen, Bd. XXXXVIII S. 85.

loch hinzugefügt. Man erhält dadurch ein anschauliches Bild von der Tiefe beider Bohrlöcher, zumal beim Vergleich mit der von dem Mulot'schen Blatte entnommenen Skizze des Strafsburger Münster, welche augenfällig zeigt, wie sehr die Höhe eines der höchsten Bauwerke gegen die Tiefe dieser Bohrarbeiten zurückbleibt.

Das Bohrloch zu Grenelle, in Paris, wurde am 24. December 1833 angefangen und am 26. Febr. 1841 Nachmittags 2¼ Uhr, wo man Wasser erreichte, so gut als beendet. Es hat eine Tiefe von 547 Meter (1686 Par. Fufs), und geht von *A* bis *B* durch aufgeschwemmtes Land, von *B* bis *C* durch plastischen Ton, von *C* bis *D* durch weifse Kreide, von *D* bis *E* durch graue Kreide, von *E* bis *F* durch chloritische Kreide (*glauconie crayeuse*) und von *F* bis *G* durch Gault. Es liefert in 24 Stunden mehr als 3 400 000 Liter Wasser, d. h. etwa 4 Liter für jeden Pariser. Das Wasser steigt durch ein äufseres Rohr noch 28 Meter über den Boden, hat eine Temperatur von 27°,7 C. und ist fast von der Beschaffenheit des Seinewassers. (Ann. Bd. LII S. 628.)

Das Bohrloch zu Neusalzwerk, bei Preufs. Minden, welches die Auffindung von Steinsalz oder wenigstens einer reicheren Soole zum Zweck hat, ist in der Lyasformation angesetzt, die mit etwa 300 Fufs Tiefe durchsunken wurde. Die bunten Mergel der Keuperformation (*Marnes irisées*) wurden mit 722 und der Keupergyps mit 1016 Fufs Tiefe erreicht, und letzterer, etwa 30 Fufs mächtig, durchsetzt. Nach Durchbohrung der wenigstens 1600 Fufs mächtigen Keuperformation steht der Bohrversuch nunmehr in Muschelkalk. Ende Mai's 1843 hatte er eine Tiefe von 2003 Fufs preufs. Maafs (628,65 Meter) erreicht, 1740 Fufs preufs. (546,15 Meter) unter dem Meeresspiegel.

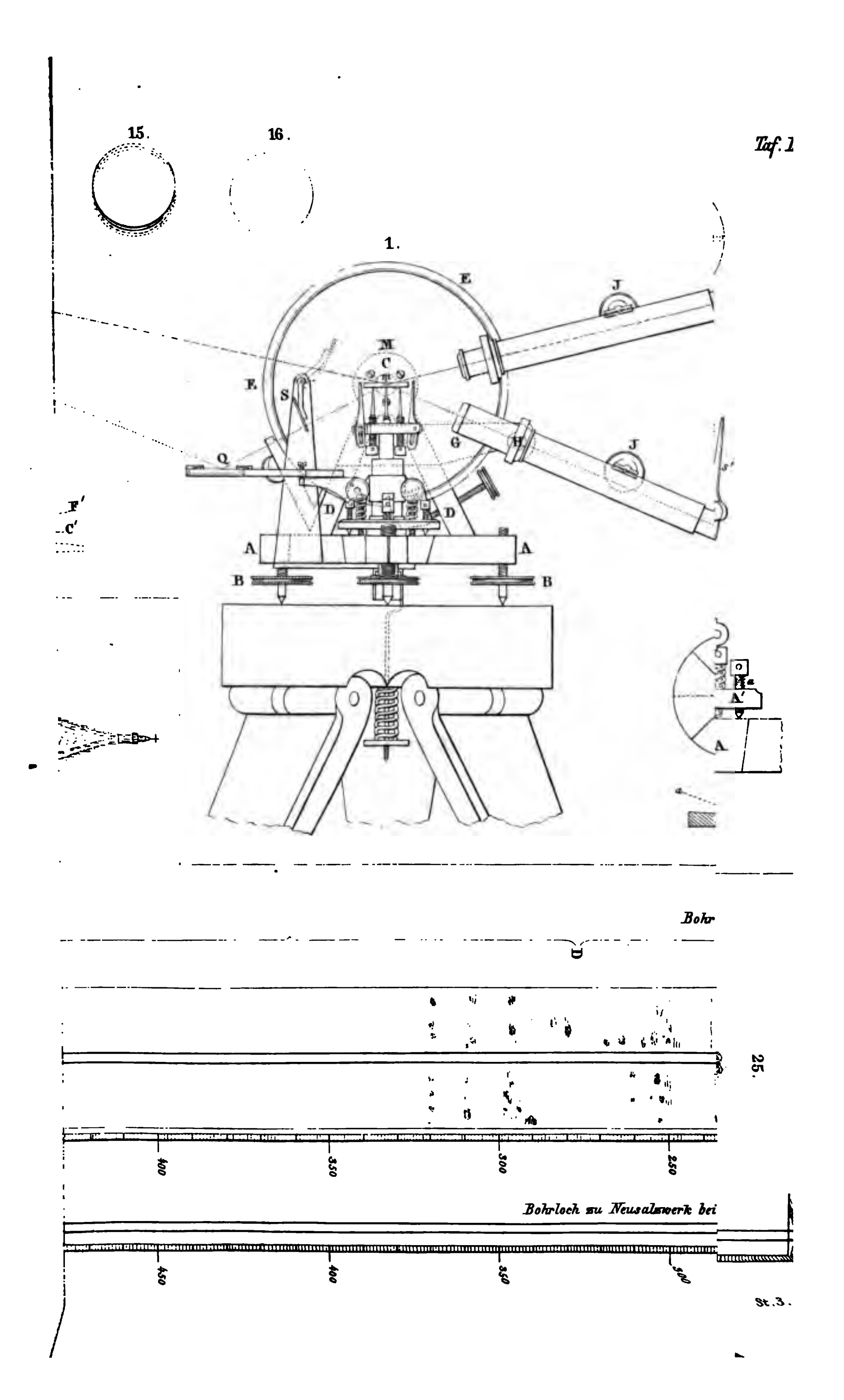
Aus dem 4⅓ Zoll im Durchmesser haltenden Bohrloche fliefsen pro Minute 45 Kubikfufs preufs. Maafs einer 4procentigen Soole von 25°,1 R. aus, also in 24

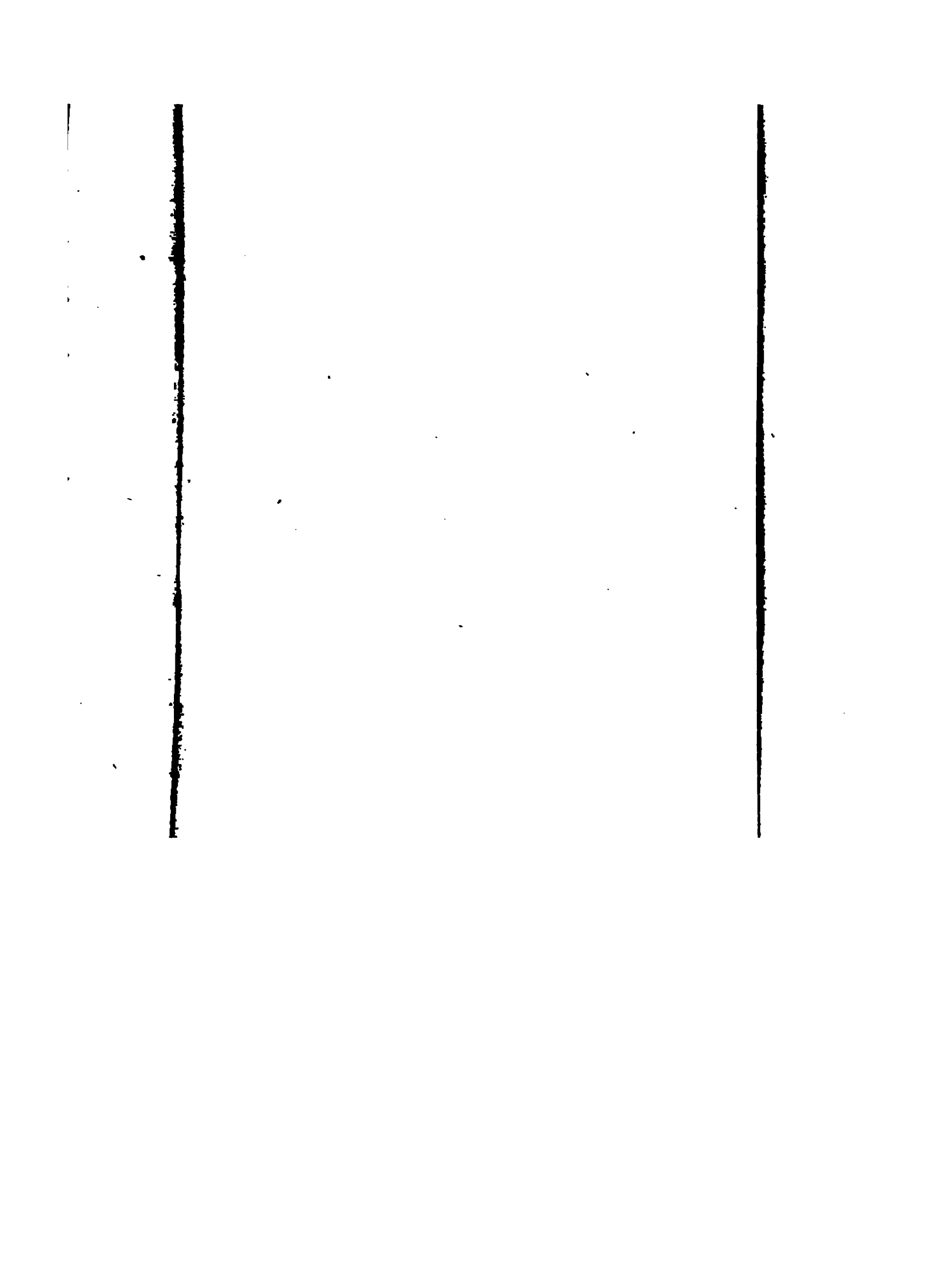
Stunden 64800 solcher Kubikfufs oder 2 003 350 Liter. Ein Kubikfufs dieser Soole liefert $2\frac{1}{4}$ Pfund Kochsalz, mithin fliefsen pro Minute $101\frac{1}{4}$ Pfund Kochsalz oder in 24 Stunden 145800 Pfund Kochsalz ab. Den Kubikfufs Steinsalz zu 141 Pfund gerechnet, fliefsen täglich 1034 Kubikfufs oder jährlich 377424 Kubikfufs Steinsalz ab. Diefs entspricht einem Steinsalzwürfel von 72,3 Fufs in Seite. Aufser dem Kochsalz enthält die Soole noch einige andere salzsaure, so wie schwefelsaure Salze in geringer Menge, etwas Gyps, kohlensauren Kalk und Eisen, aufserdem aber freie Kohlensäure in so reichlicher Menge, dafs die Soole gleichsam mit siedender Bewegung zum Bohrloch heraustritt. Sie wird von den Bewohnern der Umgegend sehr häufig und mit ausgezeichnetem Erfolg zum Baden angewendet.

Zu dieser, von Hrn. v. Oeynhausen mitgetheilten Notiz, mag noch hinzugefügt werden, dafs das Neusalzwerker Bohrloch im Herbst 1831 begonnen wurde und noch (Juli 1843) fortwährend in Arbeit steht. Schon in seinem jetzigen Zustand ist es, wie man sieht, nahe 82 Meter tiefer als das zu Grenelle. Uebertrifft es aber dieses an Tiefe, so steht es ihm andererseits darin nach, dafs es nur etwa zwei Drittel so viel Wasser zu Tage fördert, und dasselbe nicht in einem hohen Strahl aus der Erde emportreibt, beides wahrscheinlich in Folge der geringeren Weite des Bohrlochs.

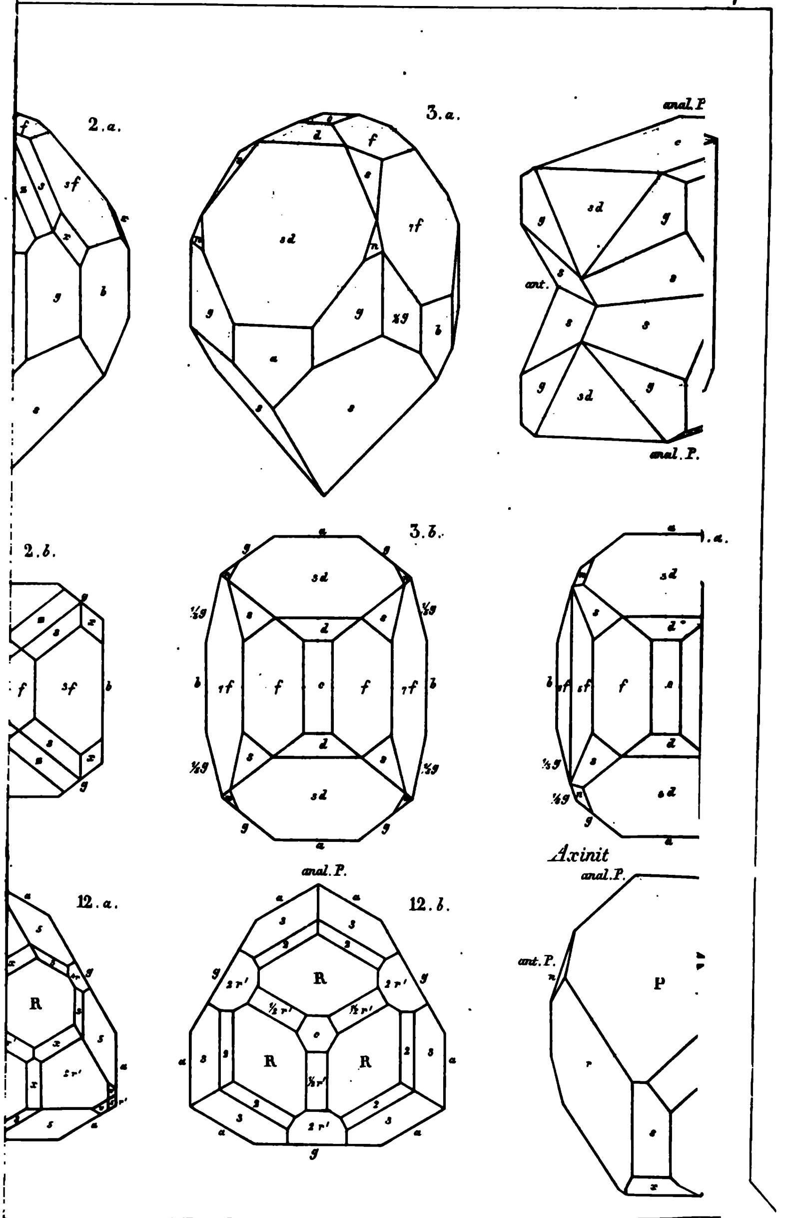
XVII. *Frühzeitige Nilfluth.*

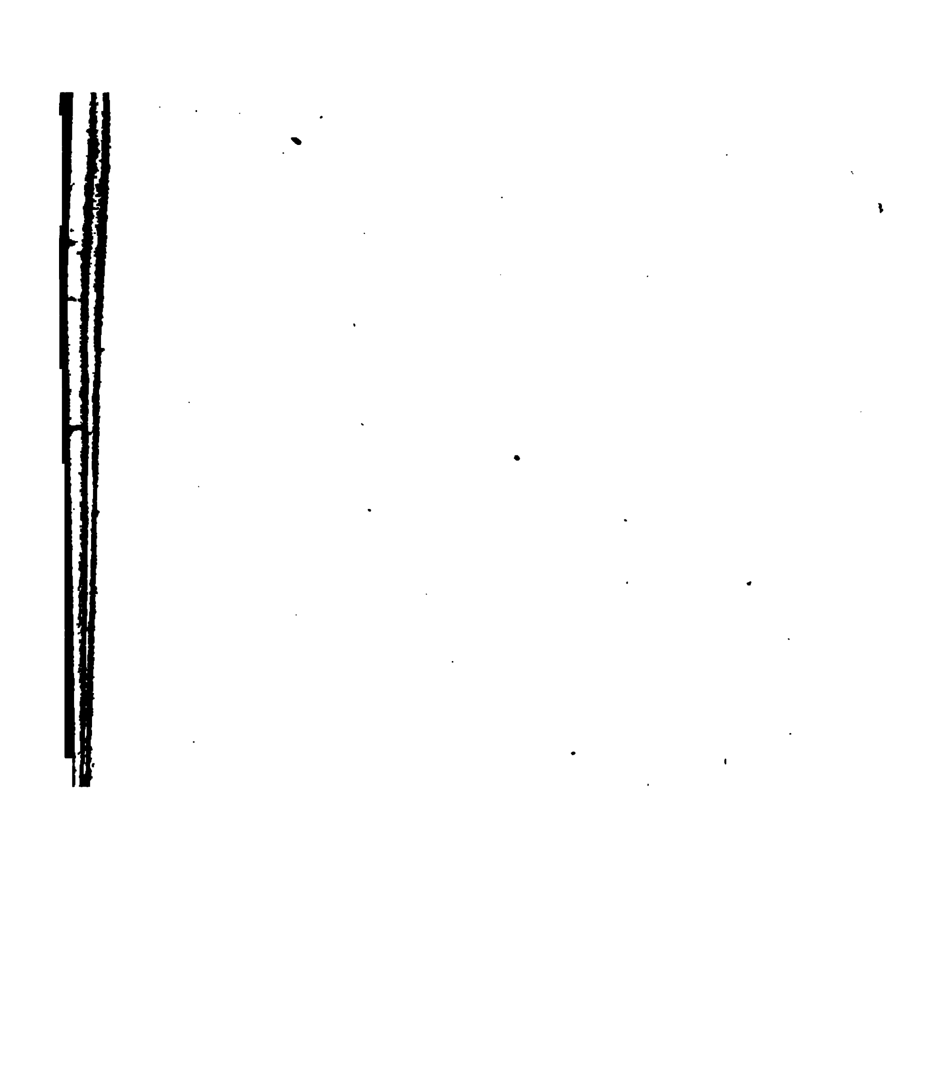
Ungewöhnliches Aufsehen hat es zu Cairo erregt, dafs die Nilfluth, welche daselbst alljährlich zwischen dem 1. und 10. Juli einzutreten pflegt, in diesem Jahre (1843) schon in der Nacht vom 5. auf den 6. Mai eintrat. Sie dauerte vier Tage und erreichte eine Höhe von 0,22 Meter. Von verspäteten, nach der Herbstnachtgleiche eingetretenen Fluthen kennt man einzelne Fälle (nach Bruce i. J. 1737 und zu Cleopatra's Zeiten), aber keinen von einer so frühzeitigen. (*Compt. rend. T. XVI p.* 1368.)


15.
16.
Taf. 1
1.
E
J
M
C
E
S
G
H
J
Q
D
D
F′
C′
A
A
B
B
a
A′
A
Bohr
D
25.
400
350
300
250
Bohrloch zu Neusalzwerk bei
450
400
350
300
St. 3.



f. IV


2. a.
3. a.
anal. P
ant.
anal. P.
2. b.
3. b.
Axinit
anal. P.
12. a.
12. b.
anal. P.
ant. P.



1843. ANNALEN №. 8.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND LIX.

I. *Ueber die Definition des Tones, nebst daran geknüpfter Theorie der Sirene und ähnlicher tonbildender Vorrichtungen; von G. S. Ohm.*

1) Als ich vor Kurzem meine früheren Untersuchungen über Combinationstöne und Stöfse in's Reine zu bringen mir vornahm, trat mir plötzlich eine nicht unerhebliche Bedenklichkeit entgegen. Ich hatte nämlich dabei stets als ausgemachte Sache vorausgesetzt, dafs die Bestandtheile eines Tones, dessen Schwingungsmenge m seyn soll, die Form $a.\sin 2\pi mt$ oder $a.\cos 2\pi mt$ einhalten müssen, worin t die Zeit und a die Schwingungsweite für die aufeinander folgenden Tonelemente bezeichnen, und umgekehrt, dafs eine Succession von Eindrücken auf unser Ohr, welche ununterbrochen die hier aufgestellte Form einhält, auch nothwendig die Empfindung eines Tons bewirken müsse. Aber Savart's und Cagniard Latour's Einführung von besondern Tonerregungsweisen scheint jene aus alter Zeit herstammende Voraussezzung aus ihrer sichern Position vertreiben zu wollen, wie wenigstens die Worte von mehrern, uns wohl bekannten Akustikern anzudeuten scheinen. Röber drückt sich hierüber im Repertorium der Physik Bd. III, S. 30. wörtlich so aus: „Zu diesem Zwecke sey es erlaubt die bekannten Versuche Savart's und Cagniard de Latour's zur Erzeugung der Töne zu berühren. Suchen wir das Gemeinschaftliche dieser Versuche, sowohl derjenigen von Savart über die tiefsten und höchsten hörbaren Töne, als derjenigen von Cagniard Latour, welche den Gebrauch der Sirene betreffen, so finden wir, dafs die Erzeugung des Tones nur durch die regelmäfsige Wieder-

kehr irgend eines auf das Gehör einwirkenden Impulses bedingt wurde, wobei in allen Fällen dieselbe Abhängigkeit der Höhe des Tones von der Zahl der in einer Secunde erfolgenden Impulse statt findet. Dieser Impuls erscheint in den angeführten Versuchen entweder als Binomium einer Verdichtung und Verdünnung, oder als bloſse Verdichtung, und insbesondere zeigt die Untersuchung Savart's über die tiefsten hörbaren Töne, daſs die Entfernung der beiden Maxima eines Binomiums keineswegs abhängt von der Dauer der einzelnen Impulse, oder mit andern Worten, von der Entfernung der Maxima zweier aufeinander folgenden Binomien: wonach also die gewöhnliche Erzeugung musikalischer Töne, wo die verschiedenen Maxima der Verdichtung und der Verdünnung alle in gleichen Zeitintervallen einander folgen, nur als ein besonderer Fall der allgemeinen Wiederholung eines aus einer Verdichtung und Verdünnung zusammengesetzten Impulses betrachtet werden muſs." Und weiterhin (S. 53) sagt er: „Erst nachdem ich die vorige Darstellung abgegeben, lernte ich die genannte Abhandlung Seebeck's kennen, in welcher aus gleichen Gründen, wie im Vorigen, das Wesen des Tones als die regelmäſsige Wiederkehr irgend eines Impulses erklärt, und nachgewiesen wird, daſs die sachgemäſse Bezeichnung der Höhe eines Tones in der Angabe der Zahl der wiederholten einfachen oder zusammengesetzten Impulse; nicht aber in der gewöhnlichen Angabe der Verdichtungen und Verdünnungen bestehe."

2) Seitdem sind durch Seebeck in Poggendorff's Annalen, Bd. LIII S. 417 u. folg. Erfahrungen an der Sirene bekannt gemacht worden, durch welche sogar die Gleichheit der Zeitintervalle, in denen die einzelnen Impulse aufeinander folgen, als unwesentlich zur Bildung des Tones hingestellt zu werden scheint. Seebeck selbst wenigstens zieht aus ihnen (a. a. O. S. 423) folgenden Schluſs: „Man sieht aus diesen Versuchen, daſs das Ge-

hörorgan einerseits die Fähigkeit besitzt, ein System von Impulsen in zwei oder drei Systeme von isochronen Impulsen zu zerlegen; dafs es aber andererseits auch durch einen nur einigermafsen angenäherten Isochronismus den Eindruck einer bestimmten Tonhöhe empfängt, wie vom vollkommenen Isochronismus." Da diese Seebeckschen Versuche alles in sich enthalten, was an Thatsachen gegen die alte Definition des Tones vorgebracht werden kann, und meine gegenwärtige Abhandlung im Grunde nichts weiter als ein fortlaufender Commentar derselben ist, so werde ich zur Bequemlichkeit der Leser, weil es auf geringem Raum geschehen kann, deren Ergebnisse hersetzen und im weiteren Verlaufe hierher verweisen.

a) Man richte gegen eine Löcherreihe der Sirene zwei Röhren von den beiden entgegengesetzten Seiten her, senkrecht gegen die Scheibe, und zwar so, dafs wenn die eine sich vor einem Loche befindet, auch die andere einem Loche gegenüber sey. Bläst man mit *einer* dieser Röhren gegen die in Umdrehung befindliche Scheibe, so geben sie, jede einzeln, denselben Ton; bläst man aber mit beiden zugleich, so verschwindet der Ton, und man hört nur, oder fast nur, das Sausen, welches das Durchströmen der Luft verursacht. Stellt man dagegen die Röhren so auf, dafs ihre Stöfse nicht gleichzeitig, sondern alternirend erfolgen, so hört man den ursprünglichen Ton, und zwar verstärkt.

b) Wenn man auf eine Scheibe concentrisch zwei Löcherreihen setzt, von denen die eine doppelt so viel Löcher hat als die andere, so giebt sie die Octave von dem Tone der letztern, und man hört, wenn beide gleichzeitig angeblasen werden, in der Regel auch beide Töne zugleich. Nur wenn das Anblasen von den beiden entgegengesetzten Seiten her, und zwar so erfolgt, dafs jeder Luftstofs des tiefern Tones mit einem des höhern genau zusammen-

trifft, verschwindet der höhere Ton und man hört den tiefern allein.

c) Wenn eine Reihe schnell aufeinander folgender Impulse nicht isochronisch zum Ohre gelangen, sondern so, daſs die Zwischenzeit zwischen je zweien abwechselnd t und t' beträgt, so tritt ein Ton auf als ob die Zwischenzeit $t+t'$ wäre, und wenn t und t' nicht zu sehr verschieden von einander sind, so hört man zugleich noch einen Ton von der Schwingungsdauer $\frac{t+t'}{2}$, also die höhere Octave des erstern. Dabei machte Seebeck die Bemerkung, daſs der höhere oder der tiefere Ton mehr hervortönt, je nachdem die Werthe t und t' einander gleicher oder ungleicher waren.

d) Wenn eine Reihe von Stöſsen so auf einander folgen, daſs die Zwischenzeiten von je dreien abwechselnd t, t' und t'' sind, so hört man den Ton von der Schwingungsdauer $t+t'+t''$, und zugleich auch, wenn die drei Zwischenräume nicht zu ungleich sind, den Ton von der Schwingungsdauer $\frac{t+t'+t''}{3}$, wobei wiederum die Bemerkung gemacht wurde, daſs der höhere oder der tiefere Ton um so mehr hervortrat, je gleicher oder ungleicher die drei Zwischenzeiten t, t' und t'' einander waren.

e) Läſst man die Abstände zwischen den Löchern in unregelmäſsiger Folge wechseln, doch so, daſs sie sich nicht zu sehr von einem Mittelwerth entfernen, so hört man nur *einen,* mehr oder weniger unvollkommenen Ton, dessen Höhe jenem Mittelwerthe entspricht.

f) Wenn bei den sub *c* beschriebenen Versuchen t' ein Vielfaches von t war, wurde zwar stets noch der Ton von der Schwingungsdauer $t+t'$ gehört,

aber anstatt des Tones $\frac{t+t'}{2}$ kam jetzt der Ton von der Schwingungsdauer t zum Vorschein.

g) Wenn t' zwar viel gröfser als t aber nicht ein Vielfaches von t war, so schien es Seebeck, dafs neben dem Tone $t+t'$ theils ebenfalls der der Schwingungsdauer t entsprechende Ton vorhanden sey, theils auch wohl ein noch höherer, dem gemeinsamen Maafse von t und t' entsprechender Ton schwach mitklinge; jedoch haben ihm die Resultate seiner Beobachtungen hierüber noch einigen Zweifel gelassen.

h) Wurden die Zwischenzeiten von je drei Impulsen abwechselnd t, t und t' gemacht, so wurde jederzeit der Ton von der Schwingungsdauer t gehört, t mochte kleiner oder gröfser als t' seyn.

3) Durch die eben mitgetheilten, auf Erfahrungen gestützten Aeufserungen sachverständiger Männer über das eigentliche Element des Tones scheint alles früher in dieser Hinsicht festgesetzte umgestofsen zu werden, ohne dafs etwas Anderes mit Zuverlässigkeit dafür hingestellt worden wäre. Es kam mir vor als forderten sie zu einer neuen Definition des Tones auf; indessen der alten Regel eingedenk, dafs zur Erklärung einer Naturbegebenheit keine andern Ursachen anzunehmen seyen, als welche nothwendig und hinreichend sind, und meiner Individualität nach wenig geneigt, das zuvor wohl Erworbene in Folge des Anreizes eines als neu sich ankündigenden Besitzthumes sogleich fahren zu lassen, stellte ich den Versuch an, ob nicht die Definition des Tones, wie sie von unsern Vorfahren auf uns übergegangen ist, alles in sich enthalte, was zur vollständigen Erklärung der neuen Thatsachen nothwendig und hinreichend ist. In Folge dieser Probe aber wurde die althergebrachte Definition des Tones auf eine Weise, die mir der Veröffentlichung

werth zu seyn scheint, in ihr volles Recht wieder eingesetzt, wie ich nun zeigen werde, indem ich an ihrer Hand in das Dunkel der Seebeckschen Versuche einzudringen unternehme, und mit ihrer Hilfe Schritt um Schritt das eigentliche Verständnifs derselben zu bewirken gedenke. Jene alte Definition des Tones aber formulire ich so:

a) Es müssen die zur Bildung eines Tones von der Schwingungsmenge m erforderlichen Eindrücke in Intervallen von der Länge $\frac{1}{m}$ hinter einander hergehen, und in jedem dieser Intervalle fortdauernd die Form $a.\sin 2\pi(mt+p)$ entweder ganz rein in sich tragen, oder diese Form mufs wenigstens als ein reeller Bestandtheil aus jenen Eindrücken abgeschieden werden können.

b) Diese Formen, sie mögen in den einzelnen Eindrücken rein enthalten, oder daraus abscheidbar seyn, müssen sich unmittelbar aneinander dergestalt anschliefsen, dafs die beiden zu gleich liegenden Stellen gehörigen Schwingungsphasen in zwei aufeinander folgenden Intervallen immer ein und dasselbe Verhältnifs zu einander beibehalten, oder mit andern Worten, es mufs die Gröfse p in allen stets einen und denselben Werth erhalten.

c) Die Gröfse a mufs dabei entweder stets positiv oder stets negativ bleiben; denn eine Umkehrung des Vorzeichens von a ist gleichbedeutend mit einer Aenderung im Werthe von p, weil $-a.\sin 2\pi(mt+p) = +a.\sin 2\pi(mt+p\pm\frac{1}{2})$ ist.

Es versteht sich übrigens von selbst, obschon diefs in vorstehender Definition nicht ausdrücklich ausgesprochen worden ist, dafs zur Wahrnehmbarkeit der Höhe eines Tones die Unveränderlichkeit des Werthes p nur in so viel aufeinander folgenden Tonwellen erfordert wird, als unser Gehörorgan zur Habhaftwerdung dieser

Höhe verlangt. In der That, wenn durch irgend ein Mittel, nachdem so viele Tonwellen vorübergegangen sind, dafs das Ohr die Höhe des Tones zu bestimmen im Stande war, plötzlich der Werth von p ein anderer würde, und auch jetzt wieder so lange andauerte, dafs das Ohr bei sonst gleichen Umständen wieder dieselbe Höhe zu erfassen vermöchte, so würde ihm dadurch offenbar kein Anlafs zur Abänderung seines Urtheils über die Höhe des empfundenen Tons gegeben; es müfste ihn, zum wenigsten in Bezug auf Höhe, als unverändert anerkennen.

4) Als Mittel der Beurtheilung, ob in einem gegebenen Eindruck die Form $a.\sin 2\pi(mt+p)$ als reeller Bestandtheil enthalten sey oder nicht, gebrauche ich das durch seine vielfachen und wichtigen Anwendungen berühmt gewordene Theorem von Fourier, welches in folgendem besteht. Bezeichnet $F^{(t)}$ irgend eine continuirliche oder discontinuirliche Function von t, welche ganz beliebige, jedoch reelle Werthe von $t=-l$ bis $t=+l$ hat, so ist zwischen diesen Gränzen von t stets:

$$F^{(t)}=A_0+A_1.\cos\pi\frac{t}{l}+A_2.\cos\pi\frac{2t}{l}+A_3.\cos\pi\frac{3t}{l}+\ldots.$$
$$+B_1.\sin\pi\frac{t}{l}+B_2.\sin\pi\frac{2t}{l}+B_3.\sin\pi\frac{3t}{l}+\ldots.$$

und es stellen A_0, A_1 und B_1, A_2 und B_2, A_3 und B_3 u. s. f. lauter von t unabhängige Gröfsen vor, welche aus nachstehenden Gleichungen gefunden werden:

$$A_0=\frac{1}{2l}\int F^{(t)}.dt$$
$$A_1=\frac{1}{l}\int F^{(t)}.\cos\pi\frac{t}{l}.dt \text{ und } B_1=\frac{1}{l}\int F^{(t)}.\sin\pi\frac{t}{l}\,dt$$
$$A_2=\frac{1}{l}\int F^{(t)}.\cos\pi\frac{2t}{l}.dt \text{ und } B_2=\frac{1}{l}\int F^{(t)}.\sin\pi\frac{2t}{l}.dt$$
$$A_3=\frac{1}{l}\int F^{(t)}.\cos\pi\frac{3t}{l}.dt \text{ und } B_3=\frac{1}{l}\int F^{(t)}.\sin\pi\frac{3t}{l}.dt$$

u. s. f. u. s. f.

während alle Integrale von $t=-l$ bis $t=+l$ zu neh-

men sind. Für den Fall, dafs es Strecken zwischen diesen Gränzen giebt, innerhalb welcher die Function $F^{(t)}$ anhaltend Null wird, kann man, wie in die Augen springt, für jedes der vorstehenden Integrale die Summe von mehrern andern, denselben Ausdruck in sich enthaltenden, nehmen, von welchen sich jedes aber nur über die Strecke ausdehnt, innerhalb welcher die Function $F^{(t)}$ nicht Null wird.

Stellen wir uns nun unter $F^{(t)}$ irgend einen zur Zeit t auf unser Ohr gemachten Eindruck vor, so giebt uns obige, Fourier's Theorem enthaltende Gleichung zu verstehen, dafs dieser Eindruck zerlegbar ist in die Partialeindrücke A_0, $A_1 . \cos \pi \frac{t}{l} + B_1 . \sin \pi \frac{t}{l}$, $A_1 . \cos \pi \frac{2t}{l} + B_2 . \sin \pi \frac{2t}{l}$, $A_3 . \cos \pi \frac{3t}{l} + B_3 . \sin \pi \frac{3t}{l}$ u. s. f. Der erste A_0 bringt keine Schwingung zu Stande, sondern eine blofse Aenderung in der Stellung der schwingenden Theile, die andern alle aber enthalten Schwingungen in sich, welche die Theile des schwingenden Körpers um jene neue Stellung herum machen. Der Ausdruck $A_1 . \cos \pi \frac{t}{l} + B_1 . \sin \pi \frac{t}{l}$ liefert eine Schwingung, die dem Tone angehört, dessen Schwingungsmenge $\frac{1}{2l}$ ist; der andere $A_2 . \cos \pi \frac{2t}{l} + B_2 . \sin \pi \frac{2t}{l}$ liefert eine Schwingung, welche dem Tone angehört, dessen Schwingungsmenge $\frac{2}{2l}$ ist; der Theil $A_3 . \cos \pi \frac{3t}{l} + B_3 . \sin \pi \frac{3t}{l}$ liefert eine Schwingung, welche dem Tone angehört, dessen Schwingungsmenge $\frac{3}{2l}$ ist u. s. f., wie man sogleich ersieht, wenn man den oben der Definition des Tones zu Grunde gelegten Ausdruck $a . \sin 2\pi (mt + p)$ auf die Form $a . \sin 2\pi p . \cos 2\pi mt + a . \cos 2\pi p . \sin 2\pi mt$ bringt, und in

Erwägung zieht, dafs er successive in die hier vorhandenen übergeht, wenn man der Reihe nach setzt:

$$m=\frac{1}{2l},\ a.\sin 2\pi p=A_1 \text{ und } a.\cos 2\pi p=B_1$$

$$m=\frac{2}{2l},\ a.\sin 2\pi p=A_2 \text{ und } a.\cos 2\pi p=B_2$$

$$m=\frac{3}{2l},\ a.\sin 2\pi p=A_3 \text{ und } a.\cos 2\pi p=B_3$$

u. s. f.,

woraus man findet in Bezug auf die erste Schwingung

$$tg\,2\pi p=\frac{A_1}{B_1} \text{ und } a^2=A_1{}^2+B_1{}^2,$$

in Bezug auf die zweite Schwingung

$$tg\,2\pi p=\frac{A_2}{B_2} \text{ und } a^2=A_2{}^2+B_2{}^2,$$

in Bezug auf die dritte Schwingung

$$tg\,2\pi p=\frac{A_3}{B_3} \text{ und } a^2=A_3{}^2+B_3{}^2,$$

u. s. f. Ist uns sonach eine Aufeinanderfolge von Eindrücken gegeben, von denen jeder über eine Zeit von derselben Länge $2l$ sich hinzieht, und wollen wir erfahren, ob in dieser Succession von Eindrücken der Ton enthalten sey, dessen Schwingungsmenge $\frac{1}{2l}$ ist, so haben wir nur für jeden der gegebenen Eindrücke die ihm entsprechenden Werthe von A_1 und B_1 aufzusuchen, sodann aus ihnen den Werth von p mittelst der Gleichung $tg\,2\pi p=\frac{A_1}{B_1}$ herzuleiten, wofür man unserer Definition des Tones gemäfs überall nur einen und denselben Werth mufs setzen können. Ist diefs und hat man diesen Werth von p ein für alle Mal in unabänderlicher Weise festgesetzt, so kann man aus der Gleichung $a^2=A_1{}^2+B_1{}^2$ den Werth von a herholen. Weil aber durch diese Gleichung das Vorzeichen von a unbestimmt gelassen wird, worauf doch unserer Definition zur Folge die weitere Un-

tersuchung des Tones hingewiesen wird, so mufs man eine der Gleichungen

$$a.\sin 2\pi p = A_1 \text{ und } a.\cos 2\pi p = B_1$$

zu Rathe ziehen, welche zu erkennen geben, dafs bei einem unabänderlich festgestellten Werth von p die Gröfse a so lange ihr Vorzeichen nicht ändert, als A_1 und B_1 es nicht ändern. Durch ein ganz ähnliches Verfahren läfst sich entscheiden, ob in denselben Eindrücken die Töne von der Schwingungsmenge $\frac{2}{2l}$, $\frac{3}{2l}$ u. s. f. enthalten sind oder nicht.

5) Nun wollen wir zur Anwendung der in vorstehenden Nummern gegebenen allgemeinen Formeln auf die oben in 2) beschriebenen, von Seebeck an der Sirene angestellten, merkwürdigen Versuche schreiten. Nehmen wir zuvörderst an, dafs in jedem der unmittelbar hintereinander liegenden Zeitintervalle von der Länge $2l$ *ein* Eindruck von der Form $\alpha.\sin 2\pi\frac{t}{4\lambda}$ vorfalle, machen aber zur Bedingung, dafs jeder Eindruck von solcher Form nur von $t=o$ bis $t=2\lambda$ andaure, wodurch nichts anders gesagt ist, als dafs jeder dieser Eindrücke entweder nur eine Verdichtung oder nur eine Verdünnung in sich trage [1]), so wird in diesem Falle, wenn wir die Zeit von dem Beginn des Eindrucks an zählen, $F^{(t)} = \alpha.\sin 2\pi\frac{t}{4\lambda}$, und hat eigentliche Werthe blos von $t=o$ bis $t=2\lambda$, an allen andern Stellen desselben Intervalls ist $F^{(t)}=o$; legen wir hingegen den Ursprung der Zeit in die Mitte des Eindrucks, so wird jetzt

1) Es ist hier der gröfsern Einfachheit halber zwar nur eine besondere jedoch entschieden einseitige Form der Verdichtung oder Verdünnung der Betrachtung zu Grund gelegt worden, es läfst sich aber die Untersuchung ganz in derselben Weise völlig allgemein und mit dem gleichen Erfolge durchführen, wozu nichts weiter als ein gröfserer Raum gefordert wird, den zu sparen ich mich verpflichtet hielt.

$F^{(t)} = \alpha . \sin 2\pi \frac{t+\lambda}{4\lambda} = \alpha . \cos 2\pi \frac{t}{4\lambda}$, und hat eigentliche Werthe blos von $t = -\lambda$ bis $t = +\lambda$; legen wir endlich den Ursprung der Zeit in die Mitte des Intervalls und die Mitte des Eindrucks in die Entfernung θ von jener Mitte des Intervalls, so wird jetzt $F^{(t)} = \alpha . \cos 2\pi \frac{t-\theta}{4\lambda}$, und hat eigentliche Werthe blos von $t = \theta - \lambda$ bis $t = \theta + \lambda$. Fassen wir den Eindruck in dieser letzteren Beziehung auf, so hat man hinsichtlich seiner, in Beziehung auf den Ton, dessen Schwingungsmenge $\frac{i}{2l}$ ist, wobei i eine beliebige ganze, positive Zahl vorstellt (nach 4)

$$A_i = \frac{\alpha}{l} . \int \cos 2\pi \frac{t-\theta}{4\lambda} . \cos 2\pi \frac{it}{2l} . dt$$

und

$$B_i = \frac{\alpha}{l} . \int \cos 2\pi \frac{t-\theta}{4\lambda} . \sin 2\pi \frac{it}{2l} . dt,$$

und es sind die Integrale blos von $t = \theta - \lambda$ bis $t = \theta + \lambda$ zu nehmen. Integrirt man zwischen diesen Gränzen, so erhält man zunächst

$$A_i = \frac{2\alpha\lambda l}{\pi(l^2 - 4\lambda^2 i^2)} . \left(\cos 2\pi \frac{(\theta+\lambda)i}{2\lambda} + \cos 2\pi \frac{(\theta-\lambda)i}{2l}\right)$$

und

$$B_i = \frac{2\alpha\lambda l}{\pi(l^2 - 4\lambda^2 i^2)} . \left(\sin 2\pi \frac{(\theta+\lambda)i}{2l} + \sin 2\pi \frac{(\theta-\lambda)i}{2l}\right),$$

und diese Ausdrücke gehen, wenn man die Summen der Sinuse und Cosinuse in Producte umwandelt, über in:

$$A_i = \frac{4\alpha\lambda l}{\pi(l^2 - 4\lambda^2 i^2)} . \cos \pi \frac{\lambda i}{l} . \cos \pi \frac{\theta i}{l}$$

und

$$B_i = \frac{4\alpha\lambda l}{\pi(l^2 - 4\lambda^2 i^2)} . \cos \pi \frac{\lambda i}{l} . \sin \pi \frac{\theta i}{l}.$$

Aus diesen für A_i und B_i gefundenen Werthen er-

giebt sich, zufolge der (in 4) eingeführten Bezeichnungen, zunächst

$$tg\,2\pi p = cotg\,\pi\frac{\theta i}{l}$$

und sodann

$$a = \frac{4\alpha\lambda l}{\pi(l^2 - 4\lambda^2 i^2)}.\cos\pi\frac{\lambda i}{l},$$

welcher letztere Werth für $\lambda i = \frac{1}{2} l$ in $\frac{\frac{1}{2}\alpha}{i}$ übergeht.

Für den Ton, dessen Schwingungsdauer $2l$ ist, hat man, weil für ihn $i = 1$ ist

$$tg\,2\pi p = cotg\,\pi\frac{\theta}{l}$$

und

$$a = \frac{4\alpha\lambda l}{\pi(l^2 - 4\lambda^2)}.\cos\pi\frac{\lambda}{l}.$$

Hat also θ in allen Intervallen denselben Werth, d. h. liegt die Mitte des Eindrucks in allen Intervallen gleichweit von deren Mitte und immer nach derselben Seite hin ab, so nimmt auch p in allen Intervallen stets einen und denselben Werth an; es ist mithin ein Ton von der Schwingungsdauer $2l$ wirklich vorhanden, dessen Schwingungsweite durch den Werth von a gegeben ist, vorausgesetzt dafs a in den aufeinander folgenden Intervallen ein und dasselbe Vorzeichen erhält. Nimmt hingegen θ in den aufeinander folgenden Intervallen stets andere Werthe an, so ändert sich auch von Intervall zu Intervall der Werth von p, und es kann dann, der (in 3) aufgestellten Definition des Tons zufolge, der Ton von der Schwingungsdauer $2l$ keine Existenz erhalten. Da die Möglichkeit des hier erwähnten Tones auch noch davon abhängt, ob das Vorzeichen von a wandelbar ist oder nicht, so müssen wir noch auf die Umstände, von welchen diese Wandelbarkeit abhängt, unser Augenmerk richten. Zuvörderst überzeugt man sich leicht, dafs das Verhältnifs zwischen λ und l auf das Vorzeichen von a

keinen Einflufs hat, denn in dem Augenblicke, wo der Factor $\cos \pi \frac{\lambda}{l}$ sein Vorzeichen ändert, welches geschieht, wenn λ die Gränze $\frac{1}{2} l$ überschreitet, ändert es auch der Divisor $l^2 - 4\lambda^2$, und diese beiden gleichzeitig auftretenden Aenderungen in den Theilen bringen keine Aenderung im Ganzen hervor. Da zudem λ und l ihrer Natur nach nur positive Gröfsen seyn können, so hängt das Vorzeichen von a lediglich von dem von α ab: es hat mithin a stets dasselbe Vorzeichen, so lange die in den einzelnen Intervallen auftretenden Eindrücke von derselben Art sind, es ändert hingegen sein Vorzeichen, so wie von einem Intervall zum nächsten die darin vorkommenden Eindrücke von entgegengesetzter Art sind. Wir sind so zu nachstehenden Sätzen gelangt:

α) *Eindrücke, welche in Intervallen von der Länge* $2l$ *wiederkehren, erzeugen einen Ton von der Schwingungsmenge* $\frac{1}{2l}$, *wenn die in den aufeinander folgenden Intervallen liegenden Eindrücke in jedem Intervalle eine und dieselbe Stellung behaupten* und wenigstens immer so lange von derselben Art bleiben, als unser Gehörorgan hintereinander hergehende Tonwellen zur Erfassung des Tones verlangt.

β) *Eindrücke, welche in Intervallen von der Länge* $2l$ *wiederkehren, erzeugen keinen Ton von der Schwingungsmenge* $\frac{1}{2l}$, *wenn entweder die Stellung der Eindrücke oder deren Art von Intervall zu Intervall eine Abänderung erleidet.*

Was die Schwingungsweite dieses Tones und seine dadurch bedingte Stärke anlangt, so hängt sie in allen Fällen, wie der vorstehende für a gefundene Ausdruck zu erkennen giebt, ab von der Gröfse von α, d. h. von der Stärke der Eindrücke, welcher sie proportional ist,

und noch aufserdem, wiewohl in einem zusammengesetztern Verhältnisse, von dem Quotienten $\frac{\lambda}{l}$, d. h. von der relativen Gröfse der Eindrücke; jener Ton tritt daher, ohne dafs seine Höhe sich ändert, mit veränderlicher Stärke auf, wenn eines dieser Elemente von Intervall zu Intervall eine Abänderung erleidet.

6) Als zweite Anwendung der oben gegebenen allgemeinen Formeln wollen wir den Fall betrachten, wo in jedem Intervall von der Länge $2l$ *zwei* Eindrücke statt finden, von denen der eine die Form $\alpha . \sin 2\pi \frac{t}{4\lambda}$, der andere die Form $\alpha' . \sin 2\pi \frac{t}{4\lambda'}$ hat, und jener nur von $t = o$ bis $t = 2\lambda$, dieser nur von $t = o$ bis $t = 2\lambda'$ andauert, wobei t vom Anfang des Eindrucks ab gerechnet wird. Bezeichnen wir die Entfernung von der Mitte des Intervalls bis zur Mitte des ersten Eindrucks durch θ, die bis zur Mitte des zweiten Eindrucks durch θ', und legen wir den Anfangspunkt der Zeit in die Mitte des Intervalls, so gilt bei der Aufsuchung von A_i und B_i hier von jedem dieser beiden Ausdrücke ganz dasselbe, was in der vorigen Nummer von dem einen dort vorgekommenen nachgewiesen worden ist; es wird daher hier, den (in 4) gegebenen Entwickelungen gemäfs, jede der beiden Gröfsen A_i und B_i eine Summe aus zwei Theilen seyn, von denen der eine mit dem dort für A_i und B_i erhaltenen Ausdruck völlig identisch ist, und der andere aus diesem sich herleiten läfst dadurch, dafs man α', λ' und θ' setzt, wo in ihm α, λ und θ steht. Man erhält daher in unserm jetzigen Falle:

$$A_i = \frac{4\alpha\lambda l}{\pi(l^2 - 4\lambda^2 i^2)} . \cos \pi \frac{\lambda i}{l} . \cos \pi \frac{\theta i}{l}$$

$$+ \frac{4\alpha'\lambda' l}{\pi(l^2 - 4\lambda'^2 i^2)} . \cos \pi \frac{\lambda' i}{l} . \cos \pi \frac{\theta' i}{i}$$

und

$$B_1 = \frac{4\alpha\lambda l}{\pi(l^2 - 4\lambda^2 i^2)} . \cos\pi\frac{\lambda i}{l} . \sin\pi\frac{\theta i}{l}$$
$$+ \frac{4\alpha'\lambda' l}{\pi(l^2 - 4\lambda'^2 i^2)} . \cos\pi\frac{\lambda i}{l} . \sin\pi\frac{\theta' i}{l} .$$

Wir wollen nun unsere weiteren Betrachtungen auf den Fall beschränken, wo $\lambda = \lambda'$ ist, eine Bedingung, welche bei Versuchen an der Sirene stets sehr nahe eingehalten ist, und leicht ganz genau eingehalten werden kann. Unter dieser Einschränkung nehmen vorstehende für A_i und B_i gefundene Werthe folgende Gestalt an:

$$A_i = \frac{4\lambda l}{\pi(l^2 - 4\lambda^2 i^2)} . \cos\pi\frac{\lambda i}{l} . (\alpha . \cos\pi\frac{\theta i}{l} + \alpha' . \cos\pi\frac{\theta' i}{l})$$

und

$$B_i = \frac{4\lambda l}{\pi(l^2 - 4\lambda^2 i^2)} . \cos\pi\frac{\lambda i}{l} . (\alpha . \sin\pi\frac{\theta i}{l} + \alpha' . \sin\pi\frac{\theta' i}{l}),$$

woraus man (gemäfs 4) zunächst findet:

$$tg\,2\pi p = \frac{\alpha . \cos\pi\frac{\theta i}{l} + \alpha' . \cos\pi\frac{\theta' i}{l}}{\alpha . \sin\pi\frac{\theta i}{l} + \alpha' . \sin\pi\frac{\theta' i}{l}} .$$

Dieser für $tg\,2\pi p$ gefundene Werth giebt zu erkennen, dafs wenn auch θ und θ' in allen Intervallen dieselben Werthe beibehalten, darum doch noch nicht p in allen einen und denselben Werth annehme, dafs vielmehr dazu noch ein unveränderlicher Werth des Quotienten $\frac{\alpha}{\alpha'}$ erforderlich sey, wodurch die Möglichkeit der Bildung des Tones im jetzigen Falle von der relativen Stärke der Eindrücke in den aufeinander folgenden Intervallen abhängig gemacht wird, was um so merkwürdiger ist, als die Bildung des Tones im vorigen Falle von der Stärke der Eindrücke in den aufeinander folgenden Intervallen gänzlich unabhängig blieb. Behalten jedoch nicht blos θ und θ', sondern auch der Quotient $\frac{\alpha}{\alpha'}$ in allen Inter-

vallen einen und denselben Werth bei, so giebt dann obige Gleichung für p in allen Intervallen einen und denselben Werth her; es ist sonach die Hauptbedingung zur Bildung des hier gesuchten Tones vollständig erfüllt.

Fassen wir hier wieder den besondern Zustand ins Auge, wo alle Eindrücke einerlei Stärke besitzen, und unterscheiden wir dabei zwei Fälle:

Erstlich wenn die beiden in jedem Intervalle vorkommenden Eindrücke von derselben Art sind. In diesem Falle ist $\alpha' = \alpha$, so dafs man hat

$$tg\, 2\pi p = \frac{\cos \pi \frac{\theta i}{l} + \cos \pi \frac{\theta' i}{l}}{\sin \pi \frac{\theta i}{l} + \sin \pi \frac{\theta' i}{l}}$$

und nach gehöriger Reduction

$$tg\, 2\pi p = cotg\, \pi \frac{(\theta + \theta') i}{2l},$$

und nun wird, wenn wir den zu diesem Fall gehörigen Werth von a durch a' bezeichnen,

$$a' = \frac{8\alpha \lambda l}{\pi (l^2 - 4\lambda^2 i^2)} . \cos \pi \frac{\lambda i}{l} . \cos \pi \frac{(\theta - \theta') i}{2l},$$

welcher letztere Werth für $\lambda = \frac{1}{2} l$ in $\frac{\alpha}{i} \cos \pi \frac{(\theta - \theta') i}{2l}$ übergeht.

Zweitens wenn die beiden in jedem Intervalle vorkommenden Eindrücke von entgegengesetzter Art sind. In diesem Falle ist $\alpha' = -\alpha$, so dafs man hat

$$tg\, 2\pi p = \frac{\cos \pi \frac{\theta i}{l} - \cos \pi \frac{\theta' i}{l}}{\sin \pi \frac{\theta i}{l} - \sin \pi \frac{\theta' i}{l}},$$

und nach gehöriger Reduction

$$tg\, 2\pi p = - tg\, \pi \frac{(\theta + \theta') i}{2l},$$

und nun wird, wenn wir den zu diesem Falle gehörigen Werth von a durch a'' bezeichnen,

$$a'' = \frac{8\alpha\lambda l}{\pi(l^2 - 4\lambda^2 i^2)} . \cos\pi\frac{\lambda i}{l} . \sin\pi\frac{(\theta-\theta')i}{2l},$$

welcher letztere Werth für $\lambda i = \frac{1}{2} l$ in $\frac{\alpha}{i} . \sin\pi\frac{(\theta-\theta')i}{2l}$ übergeht.

Hieraus fliefsen nun folgende besondere Sätze:

I. Für den Ton, dessen Schwingungsmenge $\frac{1}{2l}$ ist, hat man $i=1$, also ist für ihn

$$a' = \frac{8\alpha\lambda l}{\pi(l^2 - 4\lambda^2)} . \cos\pi\frac{\lambda}{l} . \cos\pi\frac{\theta-\theta'}{2l}$$

und

$$a'' = \frac{8\alpha\lambda l}{\pi(l^2 - 4\lambda^2)} . \cos\pi\frac{\lambda}{l} . \sin\pi\frac{\theta-\theta}{2l};$$

diefs zieht aber nach sich:

α) *Wenn in jedem der auf einander folgenden Zeitintervalle von der Länge* $2l$, *zwei Eindrücke von gleicher Art, Form, Gröfse und Stellung vorkommen, so entsteht ein Ton von der Schwingungsmenge* $\frac{1}{2l}$, *der am stärksten ist, wenn beide Eindrücke gleichzeitig oder um den Abstand* $2l$ *von einander entfernt vorkommen, um so schwächer wird, je mehr sich der Abstand beider Eindrücke von einander einerseits von Null und andererseits von* $2l$ *entfernt, und endlich ganz verschwindet, wenn dieser Abstand gleich der halben Länge des Intervalls wird.*

β) *Wenn in jedem der aufeinander folgenden Zeitintervalle von der Länge* $2l$ *zwei Eindrücke von gleicher Form, Gröfse und Stellung, aber von entgegengesetzter Art vorkommen, so entsteht ein Ton von der Schwingungsmenge* $\frac{1}{2l}$, *der am stärksten ist, wenn der Abstand beider Eindrücke von einander dem halben Intervalle gleichkommt, der in dem Maafse schwächer wird, als dieser*

Abstand gröfser oder kleiner wird, der endlich ganz verschwindet, wenn dieser Abstand Null oder gleich $2l$ wird.

II. Für den Ton, dessen Schwingungsmenge $\frac{2}{2l}$ ist, hat man $i=2$, also ist für ihn

$$a' = \frac{8\alpha\lambda l}{\pi(l^2-16\lambda^2)} . \cos\pi\frac{2\lambda}{l} . \cos\pi\frac{2(\theta-\theta')}{2l}$$

und

$$a'' = \frac{8\alpha\lambda l}{\pi(l^2-16\lambda^2)} . \cos\pi\frac{2\lambda}{l} . \sin\pi\frac{2(\theta-\theta')}{2l};$$

diefs zieht aber nach sich:

α) *Wenn in jedem der auf einander folgenden Zeitintervalle von der Länge $2l$, zwei Eindrücke von gleicher Art, Form, Gröfse und Stellung vorkommen, so entsteht ein Ton von der Schwingungsmenge $\frac{2}{2l}$, welcher am stärksten ist, wenn der Abstand beider Eindrücke von einander Null oder gleich l, oder auch gleich $2l$ ist, der um so schwächer wird, je mehr sich dieser Abstand von einem der drei angegebenen Werthe entfernt, der endlich ganz verschwindet, wenn jener Abstand gleich $\frac{1}{2}l$ oder gleich $\frac{3}{2}l$ wird.*

β) *Wenn in jedem der auf einander folgenden Zeitintervalle von der Länge $2l$, zwei Eindrücke von gleicher Form, Gröfse und Stellung, aber von entgegengesetzter Art vorkommen, so entsteht ein Ton von der Schwingungsmenge $\frac{2}{2l}$, der am stärksten ist, wenn der Abstand beider Eindrücke von einander $\frac{1}{2}l$ oder $\frac{3}{2}l$ ist, der um so schwächer wird, je mehr dieser Abstand sich von den genannten Gränzen entfernt, der endlich ganz verschwindet, wenn jener Abstand Null oder gleich l, oder auch gleich $2l$ wird.*

Es verdient hierbei bemerkt zu werden, dafs gerade

in dem Falle, wo der unter I. bezeichnete Ton verschwindet in solcher Art, daſs doch noch zwei von einander geschiedene Eindrücke übrig bleiben, gerade der in II. beschriebene Ton seine gröſste Stärke erreicht.

7) Als dritte Anwendung der oben gegebenen allgemeinen Formeln wollen wir den Einfluſs *dreier* in jedem Intervalle von der Länge $2l$ vorkommender Eindrücke untersuchen. Der eine dieser Eindrücke werde dargestellt durch $\alpha . sin 2\pi \frac{t}{4\lambda}$, der andere durch $\alpha' . sin 2\pi \frac{t}{4\lambda'}$, der dritte durch $\alpha'' . sin 2\pi \frac{t}{4\lambda''}$, und der erstere dauere nur von $t = o$ bis $t = 2\lambda$, der andere von $t = o$ bis $t = 2\lambda'$, der dritte von $t = o$ bis $t = 2\lambda''$ an, wobei die Zeit t vom Anfange der Eindrücke hergenommen worden ist. Bezeichnen wir die Entfernung von der Mitte des Intervalls bis zur Mitte des ersten Eindrucks durch θ, die bis zur Mitte des zweiten Eindrucks durch θ', die bis zur Mitte des dritten Eindrucks durch θ'', und legen wir den Anfangspunkt der Zeit in die Mitte des Intervalls, so gilt bei der Aufsuchung von A_i und B_i hier von jedem der drei Ausdrücke ganz dasselbe, was in 5 von dem einen dort vorgekommenen nachgewiesen worden ist; es wird daher hier, den in 4 gegebenen Entwickelungen gemäſs, jede der beiden Gröſsen A_i und B_i eine Summe aus drei Theilen seyn, von denen der eine mit dem dort für A_i und B_i erhaltenen Ausdruck völlig identisch ist, und die andern beiden aus diesem sich herleiten lassen, dadurch daſs man α', λ', θ' und α'', λ'', θ'' setzt, wo dort α, λ, θ steht. Man erhält daher in unserm jetzigen Falle:

$$A_i = \frac{4\alpha\lambda l}{\pi(l^2 - 4\lambda^2 i^2)} . cos\, \pi \frac{\lambda i}{l} . cos\, \pi \frac{\theta i}{l}$$
$$+ \frac{4\alpha'\lambda' l}{\pi(l^2 - 4\lambda'^2 i^2)} . cos\, \pi \frac{\lambda' i}{l} . cos\, \pi \frac{\theta' i}{l}$$
$$+ \frac{4\alpha''\lambda'' l}{\pi(l^2 - 4\lambda''^2 i^2)} . cos\, \pi \frac{\lambda'' i}{l} . cos\, \pi \frac{\theta'' i}{l},$$

und

$$B_i = \frac{4\alpha\lambda l}{\pi(l^2 - 4\lambda^2 i^2)} . \cos\pi\frac{\lambda i}{l} . \sin\pi\frac{\theta i}{l}$$
$$+ \frac{4\alpha'\lambda' l}{\pi(l^2 - 4\lambda'^2 i^2)} . \cos\pi\frac{\lambda' i}{l} . \sin\pi\frac{\theta' i}{l}$$
$$+ \frac{4\alpha''\lambda'' l}{\pi(l^2 - 4\lambda''^2 i^2)} . \cos\pi\frac{\lambda'' i}{l} . \sin\pi\frac{\theta'' i}{l}.$$

Beschränken wir uns auch hier wieder auf den Fall, wo $\lambda = \lambda' = \lambda''$, und bezeichnen der Kürze halber $\frac{4\lambda l}{\pi(l^2 - 4\lambda^2 i^2)} . \cos\pi\frac{\lambda i}{l}$ durch $\mathfrak{A}_i$, so wird

$$A_i = \mathfrak{A}_i . \left(\alpha . \cos\pi\frac{\theta i}{l} + \alpha' . \cos\pi\frac{\theta' i}{l} + \alpha'' . \cos\pi\frac{\theta'' i}{l}\right)$$

und

$$B_i = \mathfrak{A}_i . \left(\alpha . \sin\pi\frac{\theta i}{l} + \alpha' . \sin\pi\frac{\theta' i}{l} + \alpha'' . \sin\pi\frac{\theta'' i}{l}\right),$$

und als Folge davon (gemäfs 4)

$$tg 2\pi p = \frac{\alpha . \cos\pi\frac{\theta i}{l} + \alpha' . \cos\pi\frac{\theta' i}{l} + \alpha'' . \cos\pi\frac{\theta'' i}{l}}{\alpha . \sin\pi\frac{\theta i}{l} + \alpha' . \sin\pi\frac{\theta' i}{l} + \alpha'' . \sin\pi\frac{\theta'' i}{l}}.$$

Dieser Werth von $tg 2\pi p$ giebt zu erkennen, dafs wenn θ, θ', θ'' in allen Intervallen stets die gleichen Werthe beibehalten, auch p stets einerlei Werth annehmen wird, wenn α, α', α'' in jedem Intervall ein und dasselbe Verhältnifs zu einander behaupten; es können mithin nur dann Töne aus den 3 in jedem Intervalle einerlei Stellung einnehmenden Eindrücken hervorgehen, wenn deren Stärke von Intervall zu Intervall die gleiche bleibt, oder von Intervall zu Intervall in demselben Verhältnisse sich abändert.

Fassen wir jetzt wieder den besondern, bei den Versuchen statt findenden Zustand ins Auge, wo alle Eindrücke einerlei Stärke besitzen, und unterscheiden wir dabei zwei Fälle:

Erstlich, wenn die 3 in jedem Intervalle vorkom-

menden Eindrücke überall von derselben Art sind. In diesem Falle ist $\alpha''=\alpha'=\alpha$, so dafs man hat

$$tg\,2\pi p=\frac{\cos\pi\frac{\theta i}{l}+\cos\pi\frac{\theta' i}{l}+\cos\pi\frac{\theta'' i}{l}}{\sin\pi\frac{\theta i}{l}+\sin\pi\frac{\theta' i}{l}+\sin\pi\frac{\theta'' i}{l}},$$

und nun wird (nach 4), wenn wir den zu diesem Fall gehörigen Werth von a durch a' bezeichnen

$$a'=\alpha\mathfrak{A}_i.\sqrt{\left\{\left(\cos\pi\frac{\theta i}{l}+\cos\pi\frac{\theta' i}{l}+\cos\pi\frac{\theta'' i}{l}\right)^2+\left(\sin\pi\frac{\theta i}{l}+\sin\pi\frac{\theta' i}{l}+\sin\pi\frac{\theta'' i}{l}\right)^2\right\}}.$$

Zweitens, wenn einer von den 3 Eindrücken, wir nehmen an der zu θ' gehörige, den beiden andern entgegengesetzt ist. In diesem Falle ist $\alpha''=-\alpha'=\alpha$, weswegen man hat

$$tg\,2\pi p=\frac{\cos\pi\frac{\theta i}{l}-\cos\pi\frac{\theta' i}{l}+\cos\pi\frac{\theta'' i}{l}}{\sin\pi\frac{\theta i}{l}-\sin\pi\frac{\theta' i}{l}+\sin\pi\frac{\theta'' i}{l}},$$

und nun wird, wenn wir den zu diesem Falle gehörigen Werth von a durch a'' bezeichnen

$$a''=\alpha\mathfrak{A}_i.\sqrt{\left\{\left(\cos\pi\frac{\theta i}{l}-\cos\pi\frac{\theta' i}{l}+\cos\pi\frac{\theta'' i}{l}\right)^2+\left(\sin\pi\frac{\theta i}{l}-\sin\pi\frac{\theta' i}{l}+\sin\pi\frac{\theta'' i}{l}\right)^2\right\}}.$$

Setzen wir der Einfachheit wegen

$$\left(\cos\pi\frac{\theta i}{l}+\cos\pi\frac{\theta' i}{l}+\cos\pi\frac{\theta'' i}{l}\right)^2+\left(\sin\pi\frac{\theta i}{l}+\sin\pi\frac{\theta' i}{l}+\sin\pi\frac{\theta'' i}{l}\right)^2=R'$$

und

$$\left(\cos\pi\frac{\theta i}{l}-\cos\pi\frac{\theta' i}{l}+\cos\pi\frac{\theta'' i}{l}\right)^2+\left(\sin\pi\frac{\theta i}{l}-\sin\pi\frac{\theta' i}{l}+\sin\pi\frac{\theta'' i}{l}\right)^2=R'',$$

so hängt die aus der Veränderlichkeit von θ, θ', θ'', d. h. aus der Aenderung in der Stellung der Eindrücke hervorgehende Aenderung in der Gröfse der Schwingungsweite sowohl, als in der Stärke des Tones in beiden Fällen bezüglich von den Gröfsen R' und R'' ab, und jene Elemente erhalten mit diesen Gröfsen zugleich ihre gröfsten oder kleinsten Werthe; um also die Fälle kennen zu lernen, in welchen die Stärke der Töne am gröfsten oder am kleinsten wird, dürfen wir nur die gröfsten und kleinsten Werthe von R' und R'' aufsuchen. Zu diesem Ende wollen wir den Abstand der beiden äufsersten Elemente in jedem Intervalle durch 2δ bezeichnen, und die Gränzen der Intervalle so wählen, dafs ihre Mitte mitten zwischen jene beiden Eindrücke fällt; bezeichnen wir nun noch den Abstand des dritten Eindrucks von dieser Mitte durch δ', so ist $\theta = -\delta$, $\theta' = \delta'$ und $\theta'' = \delta$. Dieser Bezeichnung gemäfs wird

$$R' = 4.\left(\cos\pi\frac{i\delta}{l}\right)^2 + 4.\cos\pi\frac{i\delta}{l}.\cos\pi\frac{i\delta'}{l} + 1$$

und

$$R'' = 4.\left(\cos\pi\frac{i\delta}{l}\right)^2 - 4.\cos\pi\frac{i\delta}{l}.\cos\pi\frac{i\delta'}{l} + 1$$

Die Bedingungen, unter welchen R' ein Gröfstes oder Kleinstes werden kann, sind:

$$\sin\pi\frac{i\delta}{l}\left(2\cos\pi\frac{i\delta}{l} + \cos\pi\frac{i\delta'}{l}\right) = 0$$

und

$$\cos\pi\frac{i\delta}{l}.\sin\pi\frac{i\delta'}{l} = 0.$$

Die letztere verlangt, dafs entweder $\cos\pi\frac{i\delta}{l} = 0$ oder $\sin\pi\frac{i\delta'}{l} = 0$ sey. Ist $\cos\pi\frac{i\delta}{l} = 0$, so giebt die erstere $\cos\pi\frac{i\delta'}{l} = 0$; ist aber $\sin\pi\frac{i\delta'}{l} = 0$, so giebt die erstere

$\cos \pi \frac{i\delta}{l} \pm \frac{1}{2} = 0$, je nachdem $\frac{i\delta'}{l}$ eine gerade oder ungerade ganze Zahl ist, oder auch $\sin \pi \frac{i\delta}{l} = 0$. Ist $\cos \pi \frac{i\delta}{l} = 0$ und zugleich $\cos \pi \frac{i\delta'}{l} = 0$, so wird $R' = 1$ und erhält weder einen gröfsten noch einen kleinsten Werth; ist aber $\sin \pi \frac{i\delta'}{l} = 0$ und zugleich $\cos \pi \frac{i\delta}{l} = \mp \frac{1}{2}$, je nachdem $\frac{i\delta'}{l}$ eine gerade oder ungerade ganze Zahl ist, so wird $R' = 0$ und erhält einen kleinsten Werth; ist endlich $\sin \pi \frac{i\delta'}{l} = 0$ und zugleich $\sin \pi \frac{i\delta}{l} = 0$, so wird $R' = 9$, wenn $\frac{i\delta}{l}$ und $\frac{i\delta'}{l}$ beide gerade oder beide ungerade ganze Zahlen sind, und erhält jetzt seinen gröfsten Werth; dagegen erhält in diesem Falle R' weder einen gröfsten noch einen kleinsten Werth, wenn von den beiden ganzen Zahlen $\frac{i\delta}{l}$ und $\frac{i\delta'}{l}$ die eine gerade, die andere ungerade ist, in welchem Falle wieder $R' = 1$ wird.

In gleicher Weise sind die Bedingungen, unter welchen R'' ein Gröfstes oder Kleinstes wird

$$\sin \pi \frac{i\delta}{l} \cdot \left(2 \cos \pi \frac{i\delta}{l} - \cos \pi \frac{i\delta'}{l}\right) = 0$$

und

$$\cos \pi \frac{i\delta}{l} \cdot \sin \pi \frac{i\delta'}{l} = 0.$$

Die letztere verlangt, dafs entweder $\cos \pi \frac{i\delta}{l} = 0$ oder $\sin \pi \frac{i\delta'}{l} = 0$ sey. Ist $\cos \pi \frac{i\delta}{l} = 0$, so giebt die erstere $\cos \pi \frac{i\delta'}{l} = 0$; ist aber $\sin \pi \frac{i\delta'}{l} = 0$, so giebt die erstere

$\cos\pi\frac{i\delta}{l}=\pm\frac{1}{2}$, je nachdem $\frac{i\delta'}{l}$ eine gerade oder ungerade ganze Zahl ist, oder auch $\sin\pi\frac{i\delta}{l}=0$. Ist $\cos\pi\frac{i\delta}{l}=0$ und zugleich $\cos\pi\frac{i\delta'}{l}=0$, so erlangt R'' weder einen gröfsten noch einen kleinsten Werth; ist hingegen $\sin\pi\frac{i\delta'}{l}=0$ und $\cos\pi\frac{i\delta}{l}=+\frac{1}{2}$, wenn $\frac{i\delta'}{l}$ gerade ist, oder $\cos\pi\frac{i\delta}{l}=-\frac{1}{2}$, wenn $\frac{i\delta'}{l}$ ungerade ist, so erlangt R'' in beiden Fällen einen kleinsten Werth und es ist $R''=0$; ist endlich $\sin\pi\frac{i\delta}{l}=0$ und zugleich $\sin\pi\frac{i\delta'}{l}=0$, so wird $R''=9$ und erlangt einen gröfsten Werth, wenn von den beiden ganzen Zahlen $\frac{i\delta}{l}$ und $\frac{i\delta'}{l}$ die eine gerade die andere ungerade ist; sind dagegen $\frac{i\delta}{l}$ und $\frac{i\delta'}{l}$ beide gerade oder beide ungerade ganze Zahlen, so wird $R''=1$, und nimmt dann weder einen gröfsten noch einen kleinsten Werth an.

Aus vorstehenden Betrachtungen folgt:

α) Wenn die drei in jedem Intervalle von der Länge $2l$ vorkommenden Eindrücke gleichartig sind, *so verschwindet der Ton von der Schwingungsmenge* $\frac{i}{2l}$, wenn $\sin\pi\frac{i\delta'}{l}=0$ und entweder $\cos\pi\frac{i\delta}{l}=-\frac{1}{2}$ im Falle $\frac{i\delta'}{l}$ eine gerade ganze Zahl ist, oder $\cos\pi\frac{i\delta}{l}=+\frac{1}{2}$ im Falle $\frac{i\delta'}{l}$ eine ungerade ganze Zahl ist; *dagegen erlangt jener Ton seine gröfste Stärke*, wenn $\sin\pi\frac{i\delta}{l}=0$ und zugleich $\sin\pi\frac{i\delta'}{l}=0$

ist, in dem Falle wo die ganzen Zahlen $\frac{i\delta}{l}$ und $\frac{i\delta'}{l}$ entweder beide gerade oder beide ungerade sind.

β) Wenn die drei in jedem Intervalle von der Länge $2l$ vorkommenden Eindrücke ungleichartig sind, *so verschwindet der Ton von der Schwingungsmenge* $\frac{i}{2l}$, wenn $\sin\pi\frac{i\delta'}{l}=0$ und entweder $\cos\pi\frac{i\delta}{l}=+\frac{1}{2}$ im Falle $\frac{i\delta'}{l}$ eine gerade ganze Zahl ist, oder $\cos\pi\frac{i\delta'}{l}=-\frac{1}{2}$ im Falle $\frac{i\delta'}{l}$ eine ungerade ganze Zahl ist; *dagegen erlangt jener Ton seine gröſste Stärke,* wenn $\sin\pi\frac{i\delta}{l}=0$ und zugleich $\sin\pi\frac{i\delta'}{l}=0$ ist, in dem Falle, wo von den beiden ganzen Zahlen $\frac{i\delta}{l}$ und $\frac{i\delta'}{l}$ die eine gerade, die andere ungerade ist.

8) Bringen wir diese allgemeinen Resultate in Anwendung auf jeden der einzelnen Töne, so finden wir:

I. *In Beziehung auf den Ton, dessen Schwingungsmenge* $\frac{1}{2l}$ *ist.*

α) *Wenn die 3 Eindrücke gleichartig sind: daſs er verschwindet, wenn die Eindrücke um ein Drittheil des ganzen Intervalls von einander entfernt liegen; daſs er dagegen am stärksten hervortritt, wenn alle drei Eindrücke in einem einzigen von dreifacher Stärke zusammenflieſsen.*

β) *Wenn die drei Eindrücke ungleichartig sind: daſs er verschwindet, wenn die beiden gleichartigen Eindrücke um ein Drittheil des ganzen Intervalls von einander abstehen, und der ungleichartige mitten zwischen ihnen liegt; daſs er da-*

gegen am stärksten hervortritt, wenn die gleichartigen Eindrücke in einen einzigen von doppelter Stärke zusammenfliefsen, während der ungleichartige um das halbe Intervall von diesem entfernt liegt.

II. *In Beziehung auf den Ton, dessen Schwingungsmenge* $\frac{2}{2l}$ *ist.*

α) *Wenn die drei Eindrücke* **gleichartig** *sind: dafs dieser Ton verschwindet, wenn zwei Eindrücke um ein oder zwei Drittheile des ganzen Intervalls von einander entfernt liegen und der dritte in die Mitte zwischen diesen beiden fällt, oder wenn zwei davon um ein Sechstel oder fünf Sechstel des ganzen Intervalls von einander abstehen, während der dritte um ein Viertel des ganzen Intervalls von ihrer Mitte entfernt ist; dafs er dagegen am stärksten hervortritt, wenn alle drei Eindrücke in einander fallen, oder wenn zwei davon in einen zusammenfliefsen, und der dritte von diesem um die Hälfte des Intervalls absteht.*

β) *Wenn die drei Eindrücke* **ungleichartig** *sind: dafs dieser Ton verschwindet, wenn die beiden gleichartigen Eindrücke um ein Sechstel oder um fünf Sechstel des ganzen Intervalls von einander abstehen, und der ungleichartige mitten zwischen jenen liegt, oder wenn die beiden gleichartigen Eindrücke um ein Drittel oder um zwei Drittel des ganzen Intervalls von einander entfernt stehen, während der ungleichartige um ein Viertel des Intervalls von der Mitte dieser beiden abliegt; dafs er dagegen am stärksten hervortritt, wenn die beiden gleichartigen Eindrücke in einen zusammenfliefsen, und der ungleichartige um ein Viertel des Intervalls von diesen absteht, oder wenn die gleichartigen Eindrücke um die Hälfte des Intervalls von einander ab-*

stehen, während der ungleichartige mitten zwischen diese hinein fällt.

III. *In Beziehung auf den Ton, dessen Schwingungsmenge* $\frac{3}{2l}$ *ist.*

α) *Wenn die drei Eindrücke gleichartig sind: daſs dieser Ton verschwindet, wenn zwei von diesen Eindrücken um zwei, oder vier, oder acht Neuntel des ganzen Intervalls von einander abstehen, und der dritte mitten zwischen diese beiden fällt, oder um ein Drittel des Intervalls von deren Mitte abliegt, oder wenn zwei davon um ein oder fünf, oder sieben Neuntel des Intervalls von einander abstehen, während der dritte um ein Sechstel, oder um die Hälfte des Intervalls von der Mitte dieser abliegt; daſs er dagegen am stärksten hervortritt, wenn entweder alle drei Eindrücke zusammenfallen, oder wenn zwei davon zusammenfallen und der dritte um ein oder zwei Drittel des Intervalls von diesen absteht, oder auch wenn alle drei um ein Drittel des Intervalls von einander abliegen, endlich noch, wenn zwei davon um ein Drittel des Intervalls von einander abliegen, und der dritte um die Hälfte des Intervalls von der Mitte jener absteht, oder wenn zwei davon zusammenfallen, und der dritte um die Hälfte des Intervalls von diesen abliegt.*

β) *Wenn die drei Eindrücke ungleichartig sind: daſs dieser Ton verschwindet, wenn die beiden gleichartigen Eindrücke um ein, oder fünf, oder sieben Neuntel des Intervalls von einander abliegen, und der ungleichartige in die Mitte zwischen diese fällt, oder um ein Drittel des Intervalls von dieser Mitte absteht, oder wenn die beiden gleichartigen Eindrücke um zwei, oder vier, oder acht Neuntel des Intervalls von einander abliegen, und der ungleichartige Eindruck*

um ein Sechstel oder die Hälfte des Intervalls von deren Mitte absteht; dafs er dagegen am stärksten hervortritt, wenn die beiden gleichartigen Eindrücke entweder zusammenfallen oder um zwei Drittel des Intervalls von einander abstehen, während der ungleichartige um ein Sechstel oder um die Hälfte des Intervalls von deren Mitte absteht, oder wenn die gleichartigen Eindrücke um ein Drittel des Intervalls von einander abstehen, oder um das ganze Intervall aus einander rücken, während der ungleichartige Eindruck in deren Mitte liegt, oder von ihr um ein Drittel des Intervalls absteht.

9) Die in Vorstehendem für einen, zwei und drei Eindrücke erhaltenen Resultate, in Bezug auf deren geringere oder gröfsere Fähigkeit einen Ton zu erzeugen, tragen so viel Reiz in sich, dafs ich nicht zweifle, man werde durch den Versuch ihre allgemeine Gültigkeit erproben. Gerade dieserwegen fühle ich mich bewogen, noch einige allgemeine Betrachtungen darüber hinzuzufügen, welche zu kennen dem Experimentator von Nutzen seyn dürfte. Um diefs mit Leichtigkeit thun zu können, bin ich gezwungen, ein Paar mathematischer Hilfssätze vorauszuschicken. Zufolge sehr bekannter trigonometrischer Relationen hat man sowohl

$$\cos a+\cos(a+x)+\cos(a+2x)+\ldots+\cos(a+(n-1)x)$$
$$=\frac{\cos\left(a+(n-1)\frac{x}{2}\right).\sin n\frac{x}{2}}{\sin\frac{x}{2}},$$

als auch

$$\sin a+\sin(a+x)+\sin(a+2x)+\ldots+\sin(a+(n-1)x)$$
$$=\frac{\sin\left(a+(n-1)\frac{x}{2}\right).\sin n\frac{x}{2}}{\sin\frac{x}{2}}.$$

Diese geben zu erkennen, dafs so oft $n\frac{x}{2}$ gleich π oder gleich 2π oder gleich 3π u. s. f. ist, die vorstehenden Summen von Cosinusen oder Sinusen stets Null seyn werden, weil dann $\sin n\frac{x}{2}=0$ ist. Diefs führt zu folgendem Satze:

a) *Wenn die Winkel einer Summe von lauter Cosinusen oder lauter Sinusen eine arithmetische Reihe bilden, deren Differenz der so vielte Theil von 2π oder 4π oder 6π u. s. f. ist, als die Summe Glieder hat, so wird diese Summe Null.*

Dieser Satz erleidet jedoch eine Ausnahme, welche eintritt, wenn $\frac{x}{2}$ selbst gleich π oder 2π oder 3π u. s. f. ist, denn dann wird sowohl $\sin n\frac{x}{2}$ als $\sin\frac{x}{2}$ der Null gleich, es nehmen daher jetzt obige Summen die Form $\frac{0}{0}$ an, und geben, wenn man ihre Werthe den bekannten Regeln gemäfs aufsucht,

$$\frac{n.\cos\left(a+(n-1)\frac{x}{2}\right).\cos n\frac{x}{2}}{\cos\frac{x}{2}} \text{ für die Cosinusreihe}$$

$$\frac{n.\sin\left(a+(n-1)\frac{x}{2}\right).\cos n\frac{x}{2}}{\cos\frac{x}{2}} \text{ für die Sinusreihe,}$$

so oft $\frac{x}{2}$ einen der Werthe π, 2π, 3π... annimmt. Hieraus fliefst folgender besondere Satz:

b) *So oft $\frac{x}{2}$ ein Vielfaches von π wird, nimmt obige Summe der Cosinusreihe stets den Werth $n.\cos a$, und obige Summe der Sinusreihe nimmt unter den gleichen Umständen jedesmal den Werth $n.\sin a$ an.*

10) Fassen wir nun den allgemeinern Fall in's Auge,

wo gleich grofse und gleichartige Eindrücke von derselben Form in einem Intervalle von der Länge $2l$ in beliebiger Anzahl, die wir durch n bezeichnen wollen, vorkommen, so läfst sich schon aus dem in 5, 6 und 7 Vorgekommenen ohne Mühe entnehmen, dafs man in diesem Falle haben werde:

$$\left.\begin{aligned} A_i &= \alpha\mathfrak{A}_i.\left(\cos\pi\frac{\theta_1 i}{l}+\cos\pi\frac{\theta_2 i}{l} + \cos\pi\frac{\theta_3 i}{l}\ldots+\cos\pi\frac{\theta_n i}{l}\right) \\ &\text{und} \\ B_i &= \alpha\mathfrak{A}_i.\left(\sin\pi\frac{\theta_1 i}{l}+\sin\pi\frac{\theta_2 i}{l} + \sin\pi\frac{\theta_3 i}{l}\ldots+\sin\pi\frac{\theta_n i}{l}\right) \end{aligned}\right\} (♅)$$

wenn wir, wie schon in 7 geschehen ist, der Kürze halber

$$\frac{4\lambda l}{\pi(l^2-4\lambda^2 i^2)}.\cos\pi\frac{\lambda i}{l}=\mathfrak{A}_i$$

setzen, und durch θ_1, θ_2, $\theta_3\ldots\theta_n$ die Entfernungen der auf einander folgenden Eindrücke von der Mitte jenes Intervalls bezeichnen. Bilden nun die ihrer Gröfse nach geordneten Zahlen θ_1, θ_2, $\theta_3\ldots$, θ_n eine arithmetische Reihe, deren Differenz d seyn mag, so thun diefs auch die in obigen für A_i und B_i gegebenen Ausdrücken vorkommenden Winkel; man kann daher (nach 9) die hier vorkommenden Summen der Cosinuse und Sinuse angeben, und findet so

$$\left.\begin{aligned} A_i &= \alpha\mathfrak{A}_i.\frac{\cos\frac{i\pi}{l}\left(\theta_1+(n-1)\frac{d}{2}\right).\sin\frac{i\pi}{l}.\frac{nd}{2}}{\sin\frac{i\pi}{l}.\frac{d}{2}} \\ &\text{und} \\ B_i &= \alpha\mathfrak{A}_i.\frac{\sin\frac{i\pi}{l}\left(\theta_1+(n-1)\frac{d}{2}\right).\sin\frac{i\pi}{l}.\frac{nd}{2}}{\sin\frac{i\pi}{l}.\frac{d}{2}} \end{aligned}\right\} (♀)$$

Diese Ausdrücke gehen, wenn der Abstand der Eindrücke von einander, nämlich $d, =\frac{2l}{n}$ ist, über in:

$$A_i = \alpha \mathfrak{A}_i . \frac{\cos\left(\frac{i\pi\theta_1}{l} + \frac{i\pi(n-1)}{n}\right) . \sin i\pi}{\sin\frac{i\pi}{n}}$$

und

$$B_i = \alpha \mathfrak{A}_i . \frac{\sin\left(\frac{i\pi\theta_1}{l} + \frac{i\pi(n-1)}{n}\right) . \sin i\pi}{\sin\frac{i\pi}{n}}$$

und zeigen, dafs unter solchen Umständen A_i und B_i Null werden, wenn nicht $i=n$ oder ein Vielfaches von n ist, in welchem Falle man nach dem in 9 Gesagten $A_i = \alpha n . \mathfrak{A}_i \cos\frac{i\pi\theta_1}{l}$ und $B_i = \alpha n . \mathfrak{A}_i \sin\frac{i\pi\theta_1}{l}$ erhält. Hieraus ergiebt sich der nachstehende Satz:

a) *Wenn die in jedem Intervalle vorkommenden n Eindrücke um den nten Theil des Intervalls von einander abstehen, so kann aus ihnen kein anderer Ton entstehen, als die, deren Schwingungsmengen* $\frac{1}{d}, \frac{2}{d}, \frac{3}{d}$ *u. s. f. sind, wobei d den Abstand zweier Eindrücke von einander vorstellt.*

Man könnte hiernach versucht werden, Roeber's oben in 1 mitgetheilte, und offenbar zu weite Definition des Tones dahin zu beschränken, dafs die beliebigen Impulse nicht solche seyn dürfen, welche selbst wieder in aequidistante und unter einander gleiche Impulse zerlegt werden können; allein schon die in 6 und 7 untersuchten Fälle haben uns gezeigt, dafs aufserdem noch in vielen andern Fällen der Ton unmöglich werden könne. Im Allgemeinen wird bei n gleichartigen und gleichen Eindrücken der Ton von der Schwingungsmenge $\frac{i}{2l}$ in so

vielen Fällen unmöglich, als sich verschiedene naturgemäfse Werthe für $\theta_1, \theta_2, \theta_3 \ldots, \theta_n$ angeben lassen, welche den beiden Bedingungen

$$0 = \cos\pi\frac{\theta_1 i}{l} + \cos\pi\frac{\theta_2 i}{l} + \cos\pi\frac{\theta_3 i}{l} \ldots + \cos\pi\frac{\theta_n i}{l}$$

und

$$0 = \sin\pi\frac{\theta_1 i}{l} + \sin\pi\frac{\theta_2 i}{l} + \sin\pi\frac{\theta_3 i}{l} \ldots + \sin\pi\frac{\theta_n i}{l}$$

genügen, während einer von jenen Werthen als gegeben angesehen wird. Man kann nämlich anstatt der beiden vorstehenden Bedingungen auch die eine

$$0 = \left(\cos\pi\frac{\theta_1 i}{l} + \cos\pi\frac{\theta_2 i}{l} + \cos\pi\frac{\theta_3 i}{l} \ldots + \cos\pi\frac{\theta_n i}{l}\right)^2$$
$$+ \left(\sin\pi\frac{\theta_1 i}{l} + \sin\pi\frac{\theta_2 i}{l} + \sin\pi\frac{\theta_3 i}{l} \ldots + \sin\pi\frac{\theta_n i}{l}\right)^2$$

setzen, und dieser die nachstehende Form geben:

$$\begin{aligned}
0 = {} & \cos\pi\frac{(\theta_1 - \theta_1)i}{l} + \cos\pi\frac{(\theta_2 - \theta_1)i}{l} \\
& \qquad + \cos\pi\frac{(\theta_3 - \theta_1)i}{l} \ldots + \cos\pi\frac{(\theta_n - \theta_1)i}{l} \\
& + \cos\pi\frac{(\theta_1 - \theta_2)i}{l} + \cos\pi\frac{(\theta_2 - \theta_2)i}{l} \\
& \qquad + \cos\pi\frac{(\theta_3 - \theta_2)i}{l} \ldots + \cos\pi\frac{(\theta_n - \theta_2)i}{l} \\
& + \cos\pi\frac{(\theta_1 - \theta_3)i}{l} + \cos\pi\frac{(\theta_2 - \theta_3)i}{l} \\
& \qquad + \cos\pi\frac{(\theta_3 - \theta_3)i}{l} \ldots + \cos\pi\frac{(\theta_n - \theta_3)i}{l} \\
& \quad \vdots \qquad \vdots \qquad \vdots \qquad \vdots \qquad \vdots \\
& + \cos\pi\frac{(\theta_1 - \theta_n)i}{l} + \cos\pi\frac{(\theta_2 - \theta_n)i}{l} \\
& \qquad + \cos\pi\frac{(\theta_3 - \theta_n)i}{l} \ldots + \cos\pi\frac{(\theta_n - \theta_n)i}{l},
\end{aligned}$$

welche durch den blofsen Anblick zu erkennen giebt, dafs in der That nur $n-1$ unabhängige Gröfsen im Bereiche

reiche jener Bedingungen liegen, welches daher kommt, dafs die n Eindrücke, ohne ihre relative Stellung zu verändern, in dem Intervalle beliebig verschoben werden können.

Wenn zwar nicht alle n Eindrücke um den $n$ten Theil des Intervalls von einander abstehen, aber doch m davon um den $m$ten Theil des Intervalls, so ist die Summe der auf diese sich beziehenden Cosinuse und Sinuse in den Ausdrücken für A_i und B_i Null, so lange nicht $i=m$ oder ein Vielfaches von m ist; ist aber $i=m$ oder ein Vielfaches von m, so ist die Summe der auf sie sich beziehenden Cosinuse gleich $m.\cos\pi\frac{\theta' i}{l}$, und die Summe ihrer Sinuse gleich $m.\sin\pi\frac{\theta' i}{l}$, wenn man unter θ' den kleinsten der zu ihnen gehörigen Werthe von θ_1, θ_2, θ_3... versteht. Hieraus fliefst folgender Satz:

b) *Wenn unter den n gleichen und gleichartigen Eindrücken des Intervalls von der Länge $2l$, eine Gruppe von m Eindrücken sich vorfindet, welche um die Strecke $\frac{2l}{m}$ von einander abstehen, so kann diese bei der Untersuchung aller jener Töne, deren Schwingungsmenge nicht $\frac{m}{2l}$, oder $\frac{2m}{2l}$, oder $\frac{3m}{2l}$ u. s. f. ist, ganz aufser Acht gelassen werden, weil sie nur auf die hier angezeigten Töne einen Einflufs hat; und bei der Untersuchung dieser Töne kann man in den Ausdrücken für A_i und B_i anstatt der Summe der auf jene Eindrücke sich beziehenden Cosinuse einfach $m.\cos\pi\frac{\theta' i}{l}$, so wie anstatt der Summe der Sinuse einfach $m.\sin\pi\frac{\theta' i}{l}$ schreiben, unter θ' den kleinsten der zu ihnen gehörigen Werthe von θ_1, θ_2, θ_3... verstanden.*

Dieser Satz giebt in vielen Fällen eine grofse Vereinfachung der Behandlung an die Hand, und ist anwendbar nicht nur wenn eine, sondern auch wenn mehrere Gruppen von der beschriebenen Art vorhanden sind.

Nun wollen wir den Fall betrachten, wo die ihrer Gröfse nach geordneten n Werthe θ_1, θ_2, $\theta_3 \ldots$ zwar wieder eine arithmetische Reihe bilden, ihr Unterschied d aber nicht wie eben $\frac{2l}{n}$, sondern $\frac{2l}{p}$ ist, wobei p eine ganze Zahl vorstellt, die gröfser als n ist. In diesem Falle hat man in den Ausdrücken (♀) $\frac{1}{p}$ für d zu setzen, wefshalb sie werden:

$$A_i = \alpha \mathfrak{A}_i . \frac{\cos\left(\frac{i\pi\theta_1}{1} + \frac{i\pi(n-1)}{p}\right) . \sin\frac{i\pi n}{p}}{\sin\frac{i\pi}{p}}$$

und

$$B_i = \alpha \mathfrak{A}_i . \frac{\sin\left(\frac{i\pi\theta_1}{l} + \frac{i\pi(n-1)}{p}\right) . \sin\frac{i\pi n}{p}}{\sin\frac{i\pi}{p}} .$$

So oft also $i = p$ oder ein Vielfaches von p ist, wird gleichzeitig $\sin\frac{i\pi n}{p} = 0$ und $\sin\frac{i\pi}{p} = 0$, es tritt also der in 9. *b.* angezeigte Fall ein, d. h. es wird

$$A_i = n\alpha . \mathfrak{A}_i . \cos\frac{i\pi\theta_1}{l}, \quad B_i = n\alpha . \mathfrak{A}_i . \sin\frac{i\pi\theta_1}{l},$$

und hierin liegt nachstehender Satz:

c) *Wenn die n gleichen und gleichartigen Eindrücke des Intervalls von der Länge $2l$ in dem Abstande d von einander liegen, und es ist $2l = (n+m)d$, wobei m eine ganze Zahl vorstellt, so geben diese n Eindrücke die Töne von der Schwingungsmenge* $\frac{1}{d}, \frac{2}{d}, \frac{3}{d}, \ldots$ gerade so, als ob $n+m$ solcher

Eindrücke das Intervall erfüllten, nur mit einer in dem Verhältnifs $\frac{n}{n+m}$ *verminderten Schwingungsweite. Aufser diesen Tönen können aber auch noch alle übrigen zu diesem Intervalle gehörigen Töne, obschon mit verhältnifsmäfsig geringerer Stärke, zu Stande kommen.*

Wenn unter den hier obwaltenden Umständen n und p einen gemeinschaftlichen Theiler q haben, so wird $\sin\frac{i\pi n}{p} = 0$ jedesmal, wenn nur i ein Vielfaches von $\frac{p}{q}$ oder $\frac{p}{q}$ selbst ist, aber $\sin\frac{i\pi}{p}$ wird nicht Null, so oft dieses Vielfache nicht zugleich auch ein Vielfaches von p oder p selbst ist; es tritt dann der in 9. *a.* besprochene Fall ein, wodurch man zu folgendem Satze geführt wird:

d) *Ist alles wie in c., haben aber m und n den gemeinschaftlichen Theiler q, so gilt alles dort Gesagte, nur mit dem Unterschiede, dafs jetzt alle jene Töne, deren Schwingungsmengen* $\frac{1}{dq}$ *oder ein Vielfaches davon sind, ohne zugleich auch* $\frac{1}{d}$ *oder ein Vielfaches davon zu seyn, durchaus nicht entstehen können.*

Zuletzt wollen wir noch den Fall untersuchen, wo die ihrer Gröfse nach geordneten n Werthe $\theta_1, \theta_2, \theta_3 \ldots$ zwar wieder eine arithmetische Reihe bilden, deren Unterschied aber nicht wie eben $\frac{2l}{p}$, sondern $\frac{2lr}{p}$ ist, wobei r und p relative Primzahlen vorstellen, und p gröfser als nr seyn mufs. In diesem Falle hat man in den Ausdrücken (♀) $\frac{r}{p}$ für $\frac{d}{2l}$ zu setzen, weshalb sie werden:

fallenden Aenderungen jetzt $\cos\pi\frac{\theta i}{l} - \cos\pi\frac{\theta i}{l}$ und $\sin\pi\frac{\theta i}{l} - \sin\pi\frac{\theta i}{l}$, d. h. die Ausdrücke (♁) werden durch das Hinzukommen von zwei solchen neuen Eindrücken durchaus nicht verändert. Hieraus folgt der Satz:

a) *Es ist unter allen Umständen erlaubt, zu den schon vorhandenen Eindrücken eines Intervalls zwei neue gleiche und entgegengesetzte Eindrücke hinzuzufügen, wenn man nur beiden eine und dieselbe Stelle anweist; und eben so kann man da, wo sich unter besondern Umständen zwei gleiche und entgegengesetzte, auf dieselbe Stelle sich beziehende Eindrücke herausstellen, diese unbeschadet aller Resultate aus der Betrachtung weglassen.*

Wichtiger als der vorstehende Satz sind folgende Eigenschaften entgegengesetzter Eindrücke:

b) *Man kann anstatt eines Eindrucks von bestimmter Art, dessen Abstand von der Mitte des Intervalls θ ist, bei der Aufsuchung des Tones von der Schwingungsmenge $\frac{i}{2l}$, so oft i eine ungerade Zahl ist, den entgegengesetzten von derselben Form und Gröſse setzen, dessen Entfernung von der Mitte des Intervalls $l+\theta$ oder $-l+\theta$ ist;* denn man hat stets

$$\cos\pi\frac{(\pm l+\theta)i}{l} = -\cos\pi\frac{\theta i}{l}$$

und

$$\sin\pi\frac{(\pm l+\theta)i}{l} = -\sin\pi\frac{\theta i}{l},$$

so oft i eine ungerade Zahl ist.

c) *Man kann anstatt eines Eindrucks von bestimmter Art, dessen Abstand von der Mitte des Intervalls θ ist, bei der Aufsuchung des Tones von der*

Schwingungsmenge $\frac{i}{2l}$, *so oft i das Doppelte einer ungeraden Zahl ist, den entgegengesetzten von derselben Form und Gröfse setzen, dessen Abstand von der Mitte des Intervalls* $\frac{1}{2}l+\theta$ *oder* $-\frac{1}{2}l+\theta$ *ist;* denn man hat stets

$$\cos\pi\frac{(\pm\frac{1}{2}l+\theta)i}{l}=-\cos\pi\frac{\theta i}{l}$$

und

$$\sin\pi\frac{(\pm\frac{1}{2}l+\theta)i}{l}=-\sin\pi\frac{\theta i}{l},$$

wenn i eine doppelte ungerade Zahl ist.

d) *Endlich kann man allgemein anstatt eines Eindrucks von bestimmter Art, dessen Abstand von der Mitte des Intervalls θ ist, bei der Aufsuchung des Tones von der Schwingungsmenge* $\frac{i}{2l}$, *so oft i ein Product aus* 2^m *in eine ungerade Zahl ist, wobei m eine ganze positive Zahl vorstellt, den entgegengesetzten von derselben Form und Gröfse setzen, dessen Entfernung von der Mitte des Intervalls* $\frac{l}{2^m}+\theta$ *oder* $-\frac{l}{2^m}+\theta$ *ist,* denn man hat stets

$$\cos\pi\frac{\left(\pm\frac{l}{2^m}+\theta\right)i}{l}=-\cos\pi\frac{\theta i}{l}$$

und

$$\sin\pi\frac{\left(\pm\frac{l}{2^m}+\theta\right)i}{l}=-\sin\pi\frac{\theta i}{l},$$

wenn i ein Product aus 2^m in eine ungerade Zahl ist.

Um sich von der Wirksamkeit der hier unter *b.* und *c.* aufgestellten Sätze einen klaren Begriff zu verschaffen, darf man nur mit ihrer Hilfe alle in 6 und 7 unter dem Buchstaben *β* stehenden Sätze aus denen unter *α* gegebenen herleiten, oder umgekehrt.

12) Es liegt mir jetzt noch ob, den Nachweis zu liefern, wie die in 2 mitgetheilten Seebeckschen Versuche aus Vorstehendem ihre Erklärung schöpfen.

Was die dort unter *a.* und *b.* hingestellten anlangt, so ergeben sie sich unmittelbar aus 5. *α.* und 5. *β.* und aus 6. I. *β.*, wenn man damit 11. *a.* in Verbindung bringt, und dabei die Schwingungsrichtungen als gleich oder nahe gleich annimmt, weil unsere Betrachtungen nur diesen Fall im Auge behielten.

Was die unter 2. *c.* stehenden Versuche betrifft, so finden sie in 6. I. *α.* und 6. II. *α.* ihre vollständige Erklärung, denn nicht nur ist dort die Ursache des gleichzeitigen Auftretens der beiden Töne $t+t'$ und $\frac{t+t'}{2}$ aufgedeckt, sondern zugleich auch der Wechsel in der Stärke beider Töne nachgewiesen worden.

Was die unter 2. *d.* stehenden Versuche angeht, so finden diese in 8. I. *α.*, 8. II. *α.* und 8. III. *α.* ihren Grund; denn dort ist das Auftreten der beiden Töne $t+t'+t''$ und $\frac{t+t'+t''}{3}$ unter den bei den Versuchen obwaltenden Umständen dargethan, und auch der Wechsel in der relativen Stärke beider Töne bei veränderter Stellung der Löcher findet sich erklärt, und was die Abwesenheit des Tones $\frac{t+t'+t''}{2}$ betrifft, so kann diese nicht befremden, da dieser Ton nur sehr schwach sich zeigen kann, indem die Umstände des Versuches zu weit von den Bedingungen seiner gröfsten Stärke abliegen, als dafs er nicht in seiner tiefern Octave verloren gehen sollte, wie weiter unten noch ausführlicher dargethan werden wird.

Der unter 2. *e.* verzeichnete Versuch ist für unsere Darlegung der Sache von besonderem Interesse. Nach unserer Definition des Tones nämlich kann hier, wo die Löcher regellos, jedoch so gestellt sind, dafs ihr Abstand sich nicht sehr von einem Mittelwerth entfernt, nur die

ganze Löcherreihe als Intervall gedacht werden, weil nur sie sich regelmäfsig wiederholt, darum können, wenn man sich obige für 2 und 3 Eindrücke in jedem Intervalle gültigen Betrachtungen auf so viele Eindrücke ausgedehnt denkt, als Löcher in der ganzen Löcherreihe sind, aufser dem Tone, dessen Schwingungsmenge jenem mittlern Abstande entspricht, noch alle die auftreten, deren Schwingungsmengen $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{4}$... $\frac{1}{n}$ von jener sind, wenn n die Anzahl der Löcher in der ganzen Reihe vorstellt. Offenbar kann ein Theil von diesen Tönen schon ihrer allzu grofsen Tiefe halber nicht gehört werden, und die dem höchsten Tone näher liegenden können wegen der Regellosigkeit in der Stellung der Löcher nicht wohl zu Stande kommen; denn wenn an einer Stelle der Reihe die Löcher von ihrer gleichen Entfernung abweichen, und eine solche Stellung annehmen, wobei je zwei die tiefere Octave bilden müfsten, wenn die gleiche Stellung periodisch sich fort erhielte, wird diese Möglichkeit sogleich wieder durch einen Wechsel in der Stellung aufgehoben und vielleicht durch den Anfang eines andern tiefern Tones ersetzt, wenn z. B. je drei Löcher von da ab einerlei Stellung annehmen, der sich aber seinerseits eben so wenig wie der vorige erhalten kann. Es kann sich jeder solche tiefere Ton dem Ohre nur andeuten, aber nicht zur Klarheit bringen; nur der höchste eine Ton macht hiervon eine Ausnahme, weil für ihn die Bedingung der Entstehung und Erhaltung stets vorhanden ist. So erklärt sich das isolirte Auftreten dieses einen Tons, und sogar dessen von Seebeck ihm zugeschriebene Unvollkommenheit wird durch die Aufeinanderfolge von sich verdrängenden Anfängen der tiefern Töne begreiflich. Auf solche Weise stellt sich dieser Versuch gewissermafsen als Zeuge für unsere Definition des Tones, der Annahme gegenüber, dafs kein vollständiger Synchronismus der Tonwellen zur Entstehung des Tones er-

forderlich sey; denn wenn der höchste Ton sich bilden kann trotz des ungleichen Abstandes der Löcher, warum sollte der um eine Octave tiefere sich nicht bilden können, trotz der ungleichen Stellung von je zwei und zwei Löchern, wenn man die Entstehung des erstern aus einem Nichtsynchronismus seiner Bestandtheile erklären wollte? Oder ist vielleicht die Ungleichheit von je zwei zu je zwei Löchern gröfser, als die von einem Loch zum andern?

Die unter 2. *f.* beschriebenen Erscheinungen sind eine nothwendige Folge der in 10. *c.* entwickelten Eigenschaften von Eindrücken, welche die in diesen Versuchen gewählte Stellung einnehmen.

Hinsichtlich der in 2. *g.* erwähnten Versuche hegt Seebeck selber noch einige Zweifel, wefshalb auch wir auf sie kein grofses Gewicht legen können. Das Erscheinen desjenigen Tones, welcher dem gemeinsamen Maafse von t und t' entspricht, ist durch die in 10. *e.* entzifferte Eigenschaft solcher Eindrücke aufgeklärt, aber das Auftreten des der Schwingungsdauer t entsprechenden Tones, wenn t' kein Vielfaches von t ist, und die Anordnung der Löcher in jedem Felde der Scheibe völlig die gleiche war, bleibt unerklärt, wenn nicht etwa auch hier der sogleich zu besprechende Umstand eintritt.

Was endlich den in 2. *h.* niedergelegten Versuch angeht, dessen Gelingen unter allen Umständen von Seebeck ausdrücklich hervorgehoben wird, so ist dieser zwar auch nicht in unsern aufgestellten Formeln enthalten, aber er kann nichts desto weniger im Sinne unserer Definition des Tones gedeutet werden. Man erinnere sich hier an den bekannten Savart'schen Versuch, wo derselbe den Ton durch die Zähne eines Rades sich bilden liefs, und nach und nach einen immer gröfsern Theil der Zähne von dem Rade wegnahm, bis endlich nur noch zwei zunächst bei einander stehende Zähne im Rade übrig blieben, dessen ungeachtet aber fortwährend denselben Ton vernahm, wenn das Rad stets mit derselben Geschwin-

digkeit umgedreht wurde. Savart schlofs daraus, dafs zwei einander folgende Stöfse oder Schläge hinreichend sind, einen vergleichbaren Ton zu bilden, oder, um deutlicher zu reden, dafs zwei auf einander folgende Tonwellen dem Ohre zur Bestimmung der Höhe dieses Tones genügen. Dieser von Savart aus dem erwähnten Versuche gezogene Schlufs ist unserer Herleitung solcher Töne zufolge nicht zulässig, weil bei diesem Savart-schen Versuche sowohl, als bei jenen von Seebeck angestellten Versuchen, welche in 2. *f.* beschrieben stehen, der beobachtete Ton *ganz unabhängig von der Anzahl von auf einander folgenden Tonwellen, welche das Ohr zur Erfassung seiner Höhe nöthig hat, sich zeigen mufs,* wie unmittelbar aus 10. *c.* sich entnehmen läfst. Was aber jener Savart'sche Versuch noch ganz unerledigt gelassen hat, das scheint durch die in Rede stehenden, unter 2. *h.* und vielleicht auch 2. *g.* beschriebenen Versuche Seebeck's zur Gewifsheit erhoben werden zu können. In der That kann hier im Allgemeinen so wenig wie in 2. *g.* der Ton *t* sich bilden in regelrechter Weise; wenn er nun aber doch gehört wird, so würde sich dadurch sein Heraustreten aus der Regel laut genug ankündigen. Ein solches Heraustreten aus der Regel fände aber statt, wenn jede Gruppe der gleichweit aus einander liegenden Eindrücke für sich einen Ton zu liefern im Stande wäre, so dafs das Ohr diese einzelnen, nicht unter sich zu einem Ton streng verbundenen Töne von einerlei Höhe in sich aufnähme; etwa so, wie wenn ein und derselbe Ton von zwei Instrumenten zugleich in unser Ohr gelangt, so zwar dafs immer das eine ihn giebt unmittelbar vor oder nach dem Aufhören des andern.

13) Ich kann diese Abhandlung nicht schliefsen, ohne zuvor noch ein Paar Worte über die Stärke der auf sirenische Weise entstehenden Töne hinzuzufügen. Zuerst verdient eine bei so sich bildenden Tönen stets vorhandene Eigenthümlichkeit unsere volle Aufmerksamkeit. Ge-

hen wir auf 6 zurück, wo zwei in jedem Intervalle vorkommende Eindrücke untersucht worden sind, und bestimmen wir die Schwingungsweite des Tones von der Schwingungsmenge $\frac{2}{2l}$ für den Fall, wo er am stärksten ist, so finden wir sie

$$\frac{8\alpha\lambda l}{\pi(l^2-16\lambda^2)}.\cos\pi\frac{2\lambda}{l},$$

also gerade so grofs, wie sie sich aus 5 für den Ton von der Schwingungsmenge $\frac{2}{2l}$ ergeben hätte, wenn in dem Intervalle von der Länge $2l$ nur ein Eindruck vorhanden gewesen wäre, dessen α aber die doppelte Gröfse von dem der beiden vorigen Eindrücke angenommen hätte. Gehen wir auf 7 zurück, wo drei in jedem Intervalle vorkommende Eindrücke untersucht worden sind, und bestimmen wir die Schwingungsweite des Tones von der Schwingungsmenge $\frac{3}{2l}$ für den Fall, wo er am stärksten ist, so finden wir sie, weil in diesem Falle, wie dort gezeigt worden ist, R' sowohl als R'' den Werth 9 annimmt

$$3\alpha.\mathfrak{A}_3 \text{ oder } \frac{12\alpha\lambda l}{\pi(l^2-36\lambda^2)}.\cos\pi\frac{3\lambda}{l},$$

also gerade so grofs, wie sie sich aus 5 für den Ton von der Schwingungsmenge $\frac{3}{2l}$ ergeben hätte, wenn in dem Intervalle von der Länge $2l$ nur ein Eindruck vorhanden gewesen wäre, dessen α aber die dreifache Gröfse von dem der drei vorigen Eindrücke angenommen hätte. Eben so erhalten wir hier für die Schwingungsweite des Tones, dessen Schwingungsmenge $\frac{2}{2l}$ ist, in dem Falle, wo er seine gröfste Stärke erlangt, den Werth

$$3\alpha.\mathfrak{A}_2 \text{ oder } \frac{12\alpha\lambda l}{\pi(l^2-16\lambda^2)}.\cos\pi\frac{2\lambda}{l},$$

also gerade so grofs, wie sie sich aus 5 ergeben hätte,

wenn in dem Intervalle von der Länge $2l$ nur ein Eindruck vorhanden gewesen wäre, dessen α aber die dreifache Gröfse von dem der drei Eindrücke angenommen hätte. Diese Eigenthümlichkeit ist allgemein und hängt von der Form der Eindrücke keineswegs ab; sie läfst sich so aussprechen:

a) *Wenn in einem Intervalle von der Länge $2l$, n beliebig aber in jedem Intervalle gleich gestellte Eindrücke von einerlei Form und Gröfse vorkommen, so kann die Schwingungsweite des daraus hervorgehenden Tones von der Schwingungsmenge $\frac{i}{2l}$ die des Tones von der gleichen Schwingungsmenge nie übersteigen, welcher aus einem einzigen Eindrucke hervorginge, der jene n Eindrücke als Summe in sich vereinigte.*

Dieser Satz, welcher sich auch leicht aus den in 10 gegebenen allgemeinen Formeln ableiten läfst, giebt zu erkennen, dafs sich die Grenze der Stärke, mit welcher die Töne aus beliebig gruppirten Eindrücken hervorgehen können, immer leicht aus der Stärke der Töne von gleich weit von einander abstehenden Eindrücken entnehmen läfst, wefshalb wir diese letztere Abhängigkeit vorzugsweise ins Auge zu fassen haben.

Stehen die Eindrücke gleich weit von einander ab, und ist dieser Abstand gleich $2l$, so ist nach 5 die Schwingungsweite des aus diesen Eindrücken hervorgehenden Tones von der Schwingungsmenge $\frac{i}{2l}$

$$\frac{4\alpha\lambda l}{\pi(l^2-4\lambda^2 i^2)}.\cos\pi\frac{\lambda i}{l}.$$

Ist nun λi sehr klein in Vergleich zu l, so kann man ohne fühlbaren Fehler 1 für $\cos\pi\frac{\lambda i}{l}$ und l^2 für $l^2-4\lambda^2 i^2$ setzen, dann aber wird sie

$$\frac{4\alpha\lambda}{\pi l}.$$

Hieraus fliefst folgender Satz:

b) *Wenn die gleich weit von einander abstehenden gleichartigen Eindrücke sehr kurz sind in Vergleich zu diesem Abstand, so haben vom tiefsten Tone aufwärts alle höhern, so lange wenigstens als* $i\lambda$ *noch sehr klein in Vergleich zu* l *bleibt, dieselbe Schwingungsweite als der tiefere. Diefs zieht aber nach sich, dafs in einem solchen Falle die höhern Töne bis zu einer gewissen Weite hin um so stärker werden müssen, je höher sie sind, und dafs alle diese den Grundton an relativer Stärke weit überragen müssen* [1]).

Ist aber $\lambda = \frac{1}{2}l$, so wird diese Schwingungsweite, wie schon in 5 bemerkt worden ist,

$$\frac{\alpha}{2i}.$$

Diefs giebt nachstehenden Satz:

c) *Ist die Länge der gleich weit von einander abstehenden gleichartigen Eindrücke gleich der halben Länge des Intervalls, so stehen die Schwingungsweiten aller daraus hervorgehenden Töne im umgekehrten Verhältnifs zu ihren Schwingungsmengen. Diefs zieht nach sich, dafs unter solchen Umständen alle Töne, tiefe und hohe, einerlei relative Stärke besitzen.*

Ist endlich $\lambda = l$, so wird die Schwingungsweite

$$\frac{4\alpha}{\pi(i^2-1)}.$$

Hieraus folgt der Satz:

d) *Ist die Länge der gleichweit von einander abstehenden gleichartigen Eindrücke gleich der ganzen Länge des Intervalls, so nimmt die Stärke der*

1) Es läfst sich nämlich zeigen, dafs Töne von ungleicher Höhe einerlei relative Stärke besitzen, wenn die Producte aus ihrer Schwingungsweite in ihre Schwingungsmenge bei allen gleich grofs sind, wie ich in meiner Arbeit über Combinationstöne darlegen werde.

Töne mit ihrer Höhe rasch ab und der tiefste überschreit die höhern ganz und gar.

Diese letztere Bedingung trägt ohne Zweifel eine physische Unmöglichkeit in sich, wenigstens bei der hier angenommenen Form der Eindrücke, allein als Grenzbestimmung kann man nichts desto weniger dem Satze *d.* eine allgemeine Gültigkeit beilegen.

Noch will ich die Stärke der Töne für den Fall ermitteln, wo zwei gleiche, aber entgegengesetzte Eindrücke in dem Intervalle so liegen, daſs sie an einer Stelle, deren Entfernung von der Mitte des Intervalls δ ist, an einander gränzen. Für diesen Fall giebt uns der in 6 für a'' aufgefundene Werth, weil jetzt $\theta = \delta + \lambda$, $\theta' = \delta - \lambda$ ist, als Schwingungsweite des Tones, dessen Schwingungsmenge $\frac{i}{2l}$ ist,

$$\frac{8\alpha\lambda l}{\pi(l^2 - 4l^2 i^2)} . \cos \pi \frac{\lambda i}{l} . \sin \pi \frac{\lambda i}{l}$$

oder

$$\frac{4\alpha\lambda l}{\pi(l^2 - 4\lambda^2 i^2)} . \sin 2\pi \frac{\lambda i}{l},$$

woraus zuvörderst folgt, *daſs die Wirkung solcher Eindruckspaare von ihrer Stellung in dem Intervalle unabhängig ist.*

Ist nun λi sehr klein in Vergleich zu l, so wird $\sin 2\pi \frac{\lambda i}{l}$ und damit auch die Schwingungsweite des Tones sehr nahe Null. Dieſs führt zu nachstehendem Satz:

e) *Wenn die an einander hängenden entgegengesetzten Eindrücke sehr kurz sind in Vergleich zu der Länge des Intervalls, so verschwinden alle tiefern Töne bis dahin wo λi in ein merkliches Verhältniſs zu l zu treten anfängt.*

Ist dagegen $\lambda = \frac{1}{2} l$, so wird jene Schwingungsweite allemal Null, den einen Fall ausgenommen, wo zugleich

$l^2 - 4\lambda^2 i^2 = 0$, d. h. $1 - i^2 = 0$, oder $i = 1$ ist, in welchem Falle sie α wird. Diefs giebt folgenden Satz:

f) Wenn die an einander hängenden entgegengesetzten Eindrücke das ganze Intervall ausfüllen, so verschwinden alle höhern Töne ganz und gar, und der tiefste hat zur Schwingungsweite α.

Dieses letztere Resultat war leicht vorauszusehen, weil die so angeordneten entgegengesetzten Eindrücke eine vollständige und unvermischte Tonwelle ausmachen.

14) Die in voriger Nummer stehenden Betrachtungen habe ich in der Absicht beigefügt, um noch eine Seite der höchst interessanten Seebeck'schen Versuche besprechen zu können. Dieser Gelehrte drückt sich in Poggendorff's Ann. Bd. LIII. S. 422, wo er von den aus zwei Eindrücken in jedem Intervalle hervorgehenden Tönen spricht, über deren Stärke wörtlich so aus: „Ich hatte auf eine Scheibe 60 Löcher gesetzt, deren Abstände abwechselnd 5° und 7° betrugen, und an dieser denselben Ton wahrgenommen, wie auf einer andern Reihe derselben Scheibe, welche 30 Löcher, sämmtlich in Abständen von je 12°, enthielt. Bei einer Wiederholung dieses Versuchs schien es mir, dafs der erstere Ton sich von dem letztern durch eine schwache Beimischung seiner höhern Octave unterschied, was besonders merklich wurde, wenn man beide Reihen unmittelbar nach einander anblies. Um diefs deutlicher wahrzunehmen, setzte ich auf eine Scheibe vier Löcherreihen, nämlich 1) 18 Löcher in Abständen von je 20°; 2) 36 Löcher in Abständen von je 10°; 3) 36 Löcher, deren Abstände abwechselnd $9\frac{1}{2}$ und $10\frac{1}{2}$ Grad betrugen, und 4) 36 Löcher abwechselnd 9 und 11° von einander entfernt. Es gab also die zweite Reihe die Octave von dem Tone der ersten; die dritte Reihe aber, so wie die vierte, gab diese beiden Töne zugleich, wobei auf der dritten der höhere, auf der vierten der tiefere mehr hervortrat.“ Und auf der folgenden Seite, wo Seebeck die aus drei Eindrücken

drücken in jedem Intervalle hervorgehenden Töne bespricht, heifst es: »Eine Scheibe mit 36 Löchern, deren Abstände $9\frac{1}{2}$, 10, $10\frac{1}{2}$; $9\frac{1}{2}$, 10, $10\frac{1}{2}$; etc. Grade betrugen, liefs beim Anblasen oder Anschlagen zwei Töne erkennen; der höhere hatte dieselbe Höhe, als ob die Löcherabstände sämmtlich 10° betrügen, der andere schwächere war um eine Duodecime tiefer, also von einer drei Mal gröfseren Schwingungsdauer. Eine andere Reihe, wo die Abstände der Löcher 9, 10, 11; 9, 10, 11; etc. Grade betrugen, gab dieselben beiden Töne, aber den tiefern stärker als den höhern.

Wir wollen nun die aus vorstehenden Erfahrungsdaten fliefsenden Consequenzen aufsuchen. Vergleichen wir die auf zwei Eindrücke in jedem Intervalle sich beziehenden Versuche mit dem in 6 für diesen Fall aufgestellten Werth von a', und fassen wir dabei vorzugsweise den Factor $\cos\pi\frac{(\theta-\theta')i}{2l}$ in's Auge, so erhalten wir da, wo die Löcher abwechselnd 5° und 7° abstanden, $\frac{\theta-\theta'}{2l}=\frac{5}{12}$, da wo dieser Abstand abwechselnd 9° und 11° betrug, wird $\frac{\theta-\theta'}{2l}=\frac{9}{20}$, endlich wird da, wo er abwechselnd $9\frac{1}{2}$° und $10\frac{1}{2}$° betrug, $\frac{\theta-\theta'}{2l}=\frac{19}{40}$. Defshalb wird $\cos\pi\frac{(\theta-\theta')i}{2l}$ in Bezug auf den tiefern Ton, für welchen $i=1$ ist, in den drei verschiedenen Fällen bezüglich

$$\cos 75^\circ\,,\quad \cos 81^\circ \quad \text{und} \quad \cos 85\tfrac{1}{2}^\circ$$
$$\text{d. h. } 0{,}259\,,\quad 0{,}156 \quad \text{und} \quad 0{,}078;$$

der gleiche Factor erhält aber bei dem höhern Ton, für welchen $i=2$ ist, in den drei verschiedenen Fällen bezüglich folgende Werthe

$$\cos 150^\circ\,,\quad \cos 162^\circ \quad \text{und} \quad \cos 171^\circ$$
$$\text{d. h. } -0{,}866\,,\quad -0{,}951 \quad \text{und} \quad -0{,}988.$$

ner, weil die Gleichheit in der Stärke der Töne, den vorstehenden Versuchen zufolge, bei der Octave einen zwischen 6 und 13 mal, bei der Duodecime einen zwischen 14 und 29 mal so grofsen Factor als bei dem Grundtone verlangt, die relative Gleichheit zweier Töne aber aus theoretischen Gründen nur dann eintritt, wenn die Producte aus den Schwingungsweiten in den Schwingungsmengen gleich sind, so mufs der andere zu a' gehörige, von der Länge der Eindrücke abhängige Factor bei der Octave zwischen 12 und 26, bei der Duodecime dagegen zwischen 42 und 87 mal kleiner seyn als bei dem Grundton; diefs zieht aber, zufolge der in voriger Nummer aufgestellten Sätze b, c und d, nach sich, dafs bei obigen Versuchen der Werth von λ gleich l, oder doch nahehin gleich l gewesen seyn müsse, weil erst an dieser letzteren Gränze die so eben genannten Factoren bei der Octave und bei der Duodecime sich zu einander wie 8 zu 3 verhalten. Damit stimmt auch der Umstand überein, dafs Seebeck in solchen Fällen, wo die Löcher gleich weit von einander abstanden, nie einen der höhern Töne beobachtet hat. Folglich — so will es der strenge Schlufs — haben die in Seebeck's Versuchen, aus jedem einzelnen Loche hervorgegangenen Eindrücke eine Zeit angedauert, welche dem ganzen Intervalle von einem Loch zum andern entweder völlig, oder doch wenigstens sehr nahe gleich kommt. So befremdend diese Folgerung auch beim ersten Blick erscheint, da die Durchmesser der Löcher in Seebeeck's Scheiben nicht oft über $\frac{1}{10}$ von ihrem gegenseitigen Abstande betragen haben können, so natürlich wird sie bei näherer Ueberlegung. In der That ist nicht wohl anzunehmen, dafs durchaus keine Einwirkung mehr auf das Loch vorhanden sey, so wie die Mündung der anblasenden Röhre an dem Loche vorüber und hinter die Scheibe getreten ist, da sie doch selbst an dieser Stelle noch eine Luftbewegung bewirkt, deren Einflufs sich

zweifelsohne bis zu dem Loche hin erstrecken wird. Dafs dem so sey, davon kann man sich durch folgenden ganz einfachen Versuch überzeugen. Man mache in eine Blechtafel eine kreisrunde Oeffnung von etwa 2 Linien Durchmesser, und stelle vor diese Oeffnung in der Entfernung von $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Zoll die Flamme einer Kerze auf, hinter die Oeffnung aber in einem seitlichen Abstande von $\frac{1}{2}$ Zoll und darüber bringe man in einer senkrechten Stellung gegen die Tafel die anblasende Röhre an, so wird man jedesmal, so oft man mit dem Munde einen Luftstofs durch die Röhre treibt, die Flamme sich bewegen sehen, sie wird nach dem Loche hingezogen, und dadurch eine schiefe Richtung anzunehmen veranlafst werden. Aber selbst wenn man annehmen wollte, dafs die Wirkung der Blaseröhre durch das Loch hindurch völlig abgeschnitten sey, so wie beide an einander vorübergegangen sind, wird man nichts desto weniger zugestehen müssen, dafs hier, wo die Eindrücke so rasch auf einander folgen, jede einzelne, aus einem solchen Vorübergang hervorgegangene und gegen das Ohr hin fortschreitende Luftwelle, auf die doch eigentlich alles ankommt, ihre Wirkung auf das Ohr nicht wird beendigt haben können, bevor die folgende daselbst ihren Eintritt beginnt. — Am Schlusse dieser Abhandlung will ich noch erwähnen, dafs sich *mit grofser Leichtigkeit*, und nicht ohne Gewinn für die tiefere Einsicht in den Gegenstand, aus den in ihr aufgestellten, der hier gewählten besondern Form der Eindrücke entsprechenden, Resultaten diejenigen Zahlbestimmungen, welche Eindrücken *von ganz beliebiger Form* angehören, zusammensetzen lassen.

II. *Ueber die bewegende Kraft der Wärme; von E. Clapeyron.*

Ingenieur des Mines.

(Fortsetzung von S. 451.)

IV.

Dieselbe Schlufsfolgerung, auf Dämpfe angewandt, wird uns erlauben, eine neue Beziehung zwischen deren latenter Wärme, deren Volum und deren Druck aufzustellen.

Im zweiten Paragraph haben wir gezeigt, wie eine Flüssigkeit durch den Uebergang in den Dampfzustand dazu dienen kann, die Wärme eines in der Temperatur T gehaltenen Körpers auf einen in der niedrigeren Temperatur t gehaltenen Körper zu übertragen, und wie diese Uebertragung bewegende Kraft zu entwickeln vermag.

Gesetzt die Temperatur des Körpers B sey um eine unendlich kleine Gröfse dt kleiner als die Temperatur des Körpers A. Wir haben gesehen, dafs wenn cb (Fig. 16 Taf. II) den der Temperatur t des Körpers A entsprechenden Druck des Dampfs der Flüssigkeit, und fg den der Temperatur $t-dt$ des Körpers B entsprechenden vorstellt, ferner bh den Volumzuwachs, bewirkt durch den in Berührung mit dem Körper A gebildeten Dampf, so wie hk den, bewirkt durch den nach Entfernung des Körpers A gebildeten Dampf, dessen Bildung die Temperatur um eine Gröfse dt gesenkt hat, — wir haben gesehen, sage ich, dafs die Wirkungsgröfse entwickelt durch den Uebergang der vom Körper A gelieferten latenten Wärme von diesem zu dem Körper B das Vierseit $cdef$ zum Maafse hat. Vernachlässigt man nun die unendlich Kleinen zweiter Ordnung, so ist diese Fläche gleich dem Product aus dem Volum cd in das Differen-

tial des Drucks $dh - ek$. Nennt man p den der Temperatur t entsprechenden Druck des Dampfs der Flüssigkeit, so ist p eine Function von t, und man hat:

$$dh - ek = \frac{dp}{dt} dt.$$

cd wird gleich seyn dem Volumanwuchs, welchen das Wasser erfährt, wenn es unter dem Druck p und der entsprechenden Temperatur aus den flüssigen in den gasigen Zustand übergeht. Nennt man ϱ die Dichte der Flüssigkeit und δ die des Dampfs, so wie v das Volum des gebildeten Dampfs, so wird δv dessen Gewicht seyn, und $\frac{\delta v}{\varrho}$ das Volum der verdampften Flüssigkeit. Der Volumanwuchs, herrührend von der Bildung eines Dampfvolums v, wird also seyn:

$$v\left(1 - \frac{\delta}{\varrho}\right)$$

und mithin der erzeugte Effect:

$$\left(1 - \frac{\delta}{\varrho}\right) v . \frac{dp}{dt} dt.$$

Die Wärme, welche zur Hervorbringung dieser Wirkungsgröfse gedient hat, ist die latente Wärme des gebildeten Dampfvolums v. Sey nun k eine Function von t, repräsentirend die latente Wärme, die in der Volumeinheit des bei der Temperatur t und dem entsprechenden Druck von der zum Versuch genommenen Flüssigkeit gelieferten Dampfs enthalten ist, so wird kv die latente Wärme des Volums v seyn, und das Verhältnifs des erzeugten Effects zur verbrauchten Wärme zum Ausdruck haben:

$$\frac{\left(1 - \frac{\delta}{\varrho}\right) \frac{dp}{dt} dt.}{k}$$

Wir haben bewiesen, dafs der Effect der gröfst mögliche ist, dafs er von der Natur der angewandten Flüssigkeit unabhängig ist, und dafs er gleich ist dem, wel-

chen wir durch Anwendung permanenter Gase erhalten haben. Nun haben wir aber gezeigt, dafs dieser zum Ausdruck hat:

$$\frac{dt}{C},$$

worin C eine von der Natur der Gase unabhängige Function von t ist; mithin haben wir eben so:

$$\frac{\left(1-\frac{\delta}{\varrho}\right)\frac{dp}{dt}}{k}=\frac{1}{C} \text{ woraus } k=\left(1-\frac{\delta}{\varrho}\right)\frac{dp}{dt}C.$$

Das Verhältnifs $\frac{\delta}{\varrho}$ der Dichte des Dampfs zu der seiner Flüssigkeit ist, bei den meisten Dämpfen, zu vernachlässigen gegen die Einheit, sobald die Temperatur nicht sehr hoch ist. Man hat also nahe:

$$k=C\frac{dp}{dt}.$$

Diese Gleichung sagt, dafs *die latente Wärme, welche gleiche Volume Dampf von verschiedenen Flüssigkeiten bei derselben Temperatur und unter dem entsprechenden Druck enthalten, proportional ist dem Coëfficienten* $\frac{dp}{dt}$ *des Drucks in Bezug zur Temperatur.*

Daraus folgt, dafs die latente Wärme der Dämpfe von Flüssigkeiten, die erst bei hoher Temperatur zu sieden anfangen, wie z. B. das Quecksilber, sehr gering ist, weil für diese Dämpfe die Gröfse $\frac{dp}{dt}$ sehr klein ist.

Wir wollen nicht verweilen bei den Folgerungen, die aus der Gleichung

$$k=\left(1-\frac{\delta}{\varrho}\right)\frac{dp}{dt}C$$

hervorgehen, sondern wollen nur bemerken, dafs wenn, wie Alles glauben läfst, C und $\frac{dp}{dt}$ nicht unendlich werden für irgend eine Temperatur, alsdann k gleich Null

wird, wenn man hat $\delta = \varrho$, d. h. dafs, wenn der Druck so stark und die Temperatur so hoch wird, dafs die Dichte des Dampfs der der Flüssigkeit gleich kommt, alsdann die latente Wärme sich auf Null reducirt.

V.

Alle Körper der Natur verändern ihr Volum bei einer Aenderung ihrer Temperatur und ihres Drucks; auch die flüssigen und starren entziehen sich nicht diesem Gesetz; sie können ebenfalls dazu dienen, die bewegende Kraft der Wärme zu entwickeln. Man hat sie zur Benutzung dieser Kraft als Ersatzmittel des Wasserdampfs vorgeschlagen; man hat sogar bisweilen ihre Anwendung sehr vortheilhaft gefunden, besonders wenn man einer sehr bedeutenden momentanen Wirkung innerhalb enger Gränzen bedurfte.

Bei dergleichen Körpern, wie bei den Gasen, kann man bemerken, dafs wenn von den vier Gröfsen, dem Volum v, dem Druck p, der Temperatur T und der absoluten Wärmemenge Q, zwei bestimmt sind, die andern daraus folgen. Nimmt man also zwei von ihnen, z. B. p und v, als independente Variabeln, so können die beiden andern als Functionen von ihnen betrachtet werden.

Directe Versuche über die Elasticität und Dilatabilität der Körper können lehren, wie die Gröfsen T, p und v zusammen variiren; wie denn für die Gase das Mariotte'sche Gesetz der Elasticität und das Gay-Lussac'sche der Ausdehnbarkeit zu der Gleichung führen:

$$pv = R(267 + t).$$

Es bliebe also nur Q in Function von p und v zu bestimmen.

Es giebt zwischen den Functionen T und Q eine Relation, welche man aus analogen Principien wie die oben aufgestellten ableiten kann. Erhöhen wir nämlich die Temperatur eines Körpers um eine unendlich kleine Gröfse dT, unter Verhinderung der Volumszunahme, so

wird der Druck steigen; stellen wir nun das Volum v durch die Abscisse ab, und den ursprünglichen Druck durch die Ordinate bd vor (Fig. 17 Taf. II), so wird dieser Druckanwuchs vorgestellt werden durch die Gröfse df, welche von gleicher Ordnung wie die sie bewirkende Temperaturzunahme dT seyn wird, d. h. unendlich klein.

Nun nähern wir eine Wärmequelle A, gehalten in der Temperatur $T+dT$, und lassen das Volum v um eine Gröfse bc wachsen; die Gegenwart der in der Temperatur $T+dT$ gehaltenen Quelle A wird die Temperatur am Abnehmen hindern. Während dieser Berührung wächst die Wärmemenge Q des Körpers um eine Gröfse dQ, welche aus der Quelle A geschöpft ist. Hierauf entfernen wir die Quelle A und lassen den gegebenen Körper um eine Gröfse dT erkalten, ihm dabei das Volumen ac bewahrend. Alsdann wird der Druck um eine unendlich kleine Gröfse ge abnehmen.

Sonach findet sich die Temperatur des Körpers zurückgeführt auf T, was die der Wärmequelle B ist. Wir nähern nun diese und verringern das Volum des Körpers um eine Gröfse bc, dergestalt dafs alle durch die Volumensverringerung entwickelte Wärme absorbirt werde durch den Körper B und die Temperatur bleibe, was sie ursprünglich war, T. Da hiebei auch das Volum auf den Werth zurückkommt, den es zu Anfange der Operation hatte, so kann man gewifs seyn, dafs der Druck seinen ursprünglichen Werth bd wieder annehmen, und dasselbe auch von der absoluten Wärmemenge Q gelten wird.

Verknüpft man nun die vier Punkte f, g, e, d durch gerade Linien, so bildet man ein Vierseit, dessen Flächenraum die während der beschriebenen Operation entwickelte Wirkungsgröfse messen wird. Nun sind, wie leicht zu ersehen, fg und de zwei unendlich nahe Elemente, genommen auf zwei unendlich nahen Curven, deren Gleichungen $T+dT=const$ und $T=const$ seyn

würden. Sie müssen also als parallel betrachtet werden; die beiden Ordinaten, welche das Vierseit in der andern Richtung begränzen, sind ebenfalls parallel; folglich ist die Figur ein Parallelogramm und hat zum Maafs $bc \times df$.

Nun ist fd nichts anderes als der Anwuchs, den der Druck p erfährt, während das Volum v constant bleibt und T zu $T+dT$ wird. Man hat also:

$$df = \frac{dp}{dT} dT,$$

woraus:

$$fd = \frac{1}{\frac{dT}{dp}} dT,$$

und da bc der Volumanwuchs dv ist:

$$fd \times bc = \frac{dv . dT}{\frac{dT}{dp}}.$$

Es bleibt nur noch übrig den Wärmeverbrauch zu bestimmen, der diese Quantität von mechanischer Action erzeugt hat.

Anfangs erhöhten wir die Temperatur des zum Versuch genommenen Körpers um eine Gröfse dT, ohne sein ursprüngliches Volum v zu verändern, darauf, als diefs zu $v+dv$ geworden, senkten wir seine Temperatur um dieselbe Gröfse dT, ohne sein Volum $v+dv$ zu ändern. Nun ist leicht zu ersehen, dafs diese doppelte Operation ohne Wärmeverlust ausgeführt werden kann. Nehmen wir nämlich an, n sey eine unendlich grofse Zahl, das Temperatur-Intervall dT sey in n neue Intervalle $\frac{dT}{n}$ getheilt, und man habe $n+1$ Wärmequellen gehalten auf die Temperaturen

$$T,\ T+\frac{dT}{n},\ T+\frac{2dT}{n} \ldots,\ T+\frac{(n-1)dT}{n} \text{ und } T+dT.$$

Um den Körper, mit dem wir operiren, von der

Temperatur T auf die Temperatur $T+dT$ zu bringen, setzen wir ihn successive in Berührung mit der zweiten, dritten, $(n+1)$ten dieser Quellen, bis er die Temperatur einer jeden von ihnen erreicht hat. Will man dagegen dem Körper, sobald sein Volum v um dv gewachsen ist, die Temperatur T wiedergeben, so wird man ihn successiv in Berührung setzen mit der $n$ten, $(n-1)$ten, der ersten dieser Quellen, bis er die Temperatur einer jeden von ihnen erlangt hat. Man wird alsdann diesen Quellen die Wärme wiedergeben, welche man im ersten Theil der Operation von ihnen geborgt hat, denn man wird die Unterschiede einer Ordnung von niederer Gröfse, herrührend davon, dafs sich etwa die specifische Wärme des Körpers in Folge der Veränderungen von v und Q etwa geändert hat, vernachlässigen können.

Jede dieser Quellen wird also nichts gewonnen und nichts verloren haben, mit Ausnahme jedoch derjenigen Quelle, deren Temperatur $T+dT$ ist, welche die Wärme verloren haben wird, die nöthig ist, um die Temperatur des zum Versuch genommenen Körpers von $T+\frac{(n-1)dT}{n}$ auf $T+dT$ zu erhöhen; und der in der Temperatur T erhaltenen Quelle, welche die Wärme gewonnen haben wird, die nöthig ist, um die Temperatur desselben Körpers von $T+\frac{dT}{n}$ auf T zu senken. Wenn man aber n als unendlich grofs annimmt, werden diese Wärmemengen zu vernachlässigen seyn.

Man sieht also, dafs wenn der besagte Körper, nachdem seine Temperatur sonach auf T zurückgebracht ist, mit der Wärmequelle B in Berührung gebracht wird, er seit dem Anfange der Operation nichts gewonnen haben wird als die Wärme, welche ihm von der Quelle A mitgetheilt ward. In Folge seiner Volumsverringerung in Berührung mit dem Körper B findet er sich wieder auf demselben Volum und bei derselben Temperatur wie

zu Anfange. Die Gröfsen P und Q werden also auch ihren ursprünglichen Werth wieder angenommen haben; und man kann mithin gewifs seyn, dafs alle der Quelle A entzogene Wärme und nichts als diese Wärme dem Körper B wieder gegeben ist.

Daraus folgt, dafs der erzeugte Effect

$$\frac{dv\, dT}{\frac{dT}{dp}}$$

herrührt von der Uebertragung der Wärme, die von dem zum Versuch genommenen Körper während seines Contacts mit der Wärme A absorbirt wurde, und die darauf in die Quelle B überging.

Während der Berührung mit der Quelle A blieb die Temperatur constant; daraus folgt, dafs die Variationen dp und dv des Drucks und des Volums verknüpft sind durch die Beziehung:

$$\frac{dT}{dp}.dp + \frac{dT}{dv}dv = 0.$$

Diese Variationen dp und dv verursachen in der absoluten Wärmemenge eine, die zum Ausdruck hat:

$$dQ = \frac{dQ}{dp}.dp + \frac{dQ}{dv}dv = dv\left\{\frac{dQ}{dv} - \frac{dQ}{dp}\frac{\left(\frac{dT}{dv}\right)}{\left(\frac{dT}{dp}\right)}\right\}$$

Diefs ist die Wärmemenge, welche zur Erzeugung des eben berechneten Effects verbraucht wird. Der durch eine der Einheit gleiche Wärmemenge erzeugte Effect wird also seyn:

$$\frac{dT}{\frac{dQ}{dv}.\frac{dT}{dp} - \frac{dQ}{dp}.\frac{dT}{dv}}$$

Wie bei den Gasen, läfst sich beweisen, dafs dieser erzeugte Effect der gröfste ist von allen, die zu verwirklichen möglich ist; und da alle Naturkörper auf die eben nachgewiesene Weise zur Erzeugung dieses Maxi-

mum-Effects angewandt werden können, so mufs er nothwendig für alle gleich seyn.

Als wir diese Theorie speciell auf die Gase anwandten, nannten wir $\frac{1}{C}$ den Coëfficienten von dT in dem Ausdruck für diese Maximum-Wirkungsgröfse. Man wird also für alle Naturkörper, für starre, flüssige und gasige, die Gleichung haben:

$$\frac{dQ}{dv} \cdot \frac{dT}{dp} - \frac{dQ}{dp} \cdot \frac{dT}{dv} = C,$$

in welchen C eine Function der Temperatur bezeichnet, die gleich ist für alle.

Für die Gase hat man:

$$T = -267 + \frac{1}{R} p v,$$

woraus man herleitet:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{v}{R} \quad \text{und} \quad \frac{dT}{dv} = \frac{p}{R}.$$

Die vorhergehende Formel, auf Gase angewandt, wird also:

$$v \cdot \frac{dQ}{dv} - p\frac{dQ}{dp} = RC = F(p, v).$$

Diefs ist die Gleichung, zu der wir schon direct gelangt sind, und die zum Integrale hat:

$$Q = R(B - C \log p);$$

das der allgemeinen Gleichung

$$\frac{dQ}{dv} \cdot \frac{dT}{dp} - \frac{dQ}{dp} \cdot \frac{dT}{dv} = C$$

ist von der Form:

$$Q = F(T) - C\varphi(p, v),$$

worin $F(T)$ eine willkührliche Function der Temperatur, und $\varphi(p, v)$ eine der Gleichung

$$\frac{dT}{dv} \cdot \frac{d\varphi}{dp} - \frac{dT}{dp} \cdot \frac{d\varphi}{dv} = 1$$

genügende particuläre Function ist [1]).

1) Siehe den Zusatz am Schlusse dieser Abhandlung, S. 584.

Wir wollen nun aus der allgemeinen Gleichung, zu der wir gelangten, verschiedene Folgerungen ableiten.

Wir haben zuvor gesehen, daſs wenn man einen Körper um eine Gröſse dv comprimirt und die Temperatur dabei constant bleibt, die durch die Condensation entwickelte Wärme gleich ist:

$$dQ = dv \left\{ \frac{dQ}{dv} - \frac{dQ}{dp} \frac{\left(\frac{dT}{dv}\right)}{\left(\frac{dT}{dp}\right)} \right\}$$

Da nun:

$$\frac{dQ}{dv} \cdot \frac{dT}{dp} - \frac{dQ}{dp} \cdot \frac{dT}{dv} = C,$$

so nimmt der obige Ausdruck die Form an:

$$dQ = dv \frac{C}{\left(\frac{dT}{dp}\right)} = -dp \frac{C}{\left(\frac{dT}{dv}\right)}.$$

Die letztere Gleichung läſst sich unter die Form bringen:

$$dQ = -dp\, C \frac{dv}{dT},$$

wo $\frac{dv}{dT}$ der Differentialcoëfficient des Volums in Bezug auf die Temperatur ist, wenn der Druck constant bleibt.

Wir sind demnach zu dem allgemeinen, auf alle Naturkörper, starre, flüssige und gasige, anwendbaren Gesetz geführt, *daſs wenn der Druck auf verschiedene Körper, genommen bei gleicher Temperatur, um eine kleine Gröſse erhöht wird, Wärmemengen entwickelt werden, die proportional sind ihrer Ausdehnbarkeit durch die Wärme.*

Dieſs Resultat ist die allgemeinste Folgerung aus dem Axiom: daſs es ungereimt sey anzunehmen, man könne bewegende Kraft oder Wärme umsonst und aus nichts erschaffen.

VI.

Die Temperatur-Function C ist, wie man sieht, von grofser Wichtigkeit wegen der Rolle, welche sie in der Theorie der Wärme spielt; sie tritt in den Ausdruck für die latente Wärme, welche alle Körper enthalten und auf Druck entweichen lassen. Unglücklicherweise fehlt es an Versuchen, um die allen Temperaturen entsprechenden Werthe dieser Function zu bestimmen; für $t=0$ kann es folgendermafsen geschehen.

Dulong hat gezeigt, dafs Luft und alle übrigen Gase, genommen bei 0° und 0^m,76 Quecksilber-Druck, wenn sie um $\frac{1}{267}$ ihres Volums zusammengedrückt werden, eine Wärmemenge entwickeln, die fähig ist dasselbe Volum atmosphärischer Luft um 0,421 zu vergröfsern.

Gesetzt wir operirten mit einem Kilogramm Luft, die unter dem atmosphärischen Druck p, der 10230 Kilogrm. auf das Quadratmeter gleich kommt, das Volum $v=0,770$ Kubikmeter einnimmt; man hat:

$$pv=R(267+t)$$

und:

$$Q=R(B-C\log p).$$

Läfst man v plötzlich um eine unendlich kleine Gröfse dv sich verändern, ohne dafs die absolute Wärmemenge Q variirt, so wird man haben:

$$p\,dv+v\,dp=R\,dt$$

und:

$$0=R\left(\frac{dB}{dt}-\log p\frac{dC}{dt}\right)dt-RC\frac{dp}{p},$$

oder vielmehr:

$$\frac{dt}{C}R\left(\frac{dB}{dt}-\log p\frac{dC}{dt}\right)=R\frac{dp}{p}$$

$$=\frac{R}{p}\left(\frac{R\,dt-p\,dv}{v}\right)=\frac{R\,dt-p\,dv}{267+t}.$$

Allein:

$$R\left(\frac{dB}{dt}-\frac{dC}{dt}\log p\right)$$

als

als das partielle Differential von Q in Bezug auf t, unter Constanz von p, ist nichts anderes als die specifische Wärme der Luft bei constantem Druck; es ist die Zahl von Wärme-Einheiten, die nöthig sind, um ein Kilogramm Luft unter dem atmosphärischen Druck um einen Grad in der Temperatur zu erhöhen. Man hat also:

$$R\left(\frac{dB}{dt}-\frac{dC}{dt}\log p\right)=0{,}267.$$

Ersetzt man alsdann dv durch $-\frac{v}{267}$, und dt durch 0,421, so findet man endlich:

$$\frac{1}{C}=1{,}41.$$

Diefs ist der Maximum-Effect, den eine Wärmemenge erzeugen kann, die gleich ist der, welche ein Kilogramm Wasser um 1° erwärmen würde, wenn sie von einem auf 1° gehaltenen Körper in einen auf 0° gehaltenen Körper übergeht. Er ist ausgedrückt in Kilogrammen, gehoben um ein Meter.

Hat man den Werth von C, der $t=0$ entspricht, so ist es interessant zu wissen, ob und wie C von diesem Punkte aus wachse oder abnehme. Ein Versuch von Delaroche und Bérard über die Veränderungen, welche die specifische Wärme der Luft bei Aenderungen des Drucks erleidet, gestattet den Werth des Differential-Coëfficienten $\frac{dC}{dt}$ zu berechnen.

Die specifische Wärme der Luft unter zwei Drukken p und p' variirt nämlich nach unseren Formeln um $R\frac{dC}{dt}\log\frac{p}{p'}$. Setzt man diese Gröfse gleich dem Unterschiede der specifischen Wärme, wie er sich aus den Resultaten von Delaroche und Bérard ergiebt, so findet man nach dem Mittel aus zwei Versuchen:

$$\frac{dC}{dt}=0{,}002565.$$

Bei diesen Versuchen trat die Luft bei 96°,90 C. in den Calorimeter und bei 22°,83 wieder heraus; es ist also 0,002565 der mittlere Werth des Differential-Coëfficienten $\frac{dC}{dt}$ zwischen diesen beiden Temperaturen.

Diefs Resultat lehrt uns, dafs die Function C zwischen diesen Gränzen wächst, aber sehr langsam. Folglich nimmt die Gröfse $\frac{1}{C}$ ab, und daraus folgt, dafs der durch die Hitze erzeugte Effect in hohen Temperaturen abnimmt, aber sehr langsam.

Die Theorie der Dämpfe liefert uns neue Werthe der Function C bei anderen Temperaturen. Nehmen wir wiederum die Formel;

$$\frac{1}{C}=\frac{\left(1-\frac{\delta}{\varrho}\right)\frac{dp}{dt}}{k},$$

welche wir im Paragraph IV bewiesen haben. Wenn wir die Dichte der Dämpfe gegen die der Flüssigkeit vernachlässigen, so reducirt sich dieselbe auf:

$$\frac{1}{C}=\frac{\frac{dp}{dt}}{k}.$$

Bemerken wir beiläufig, dafs $\frac{dp}{dt}$ bei der Siedtemperatur beinahe gleich ist für alle Dämpfe; da nun C selbst wenig mit der Temperatur variirt, so ist k nahezu constant. Diefs erklärt, wie die Physiker geglaubt haben zu bemerken, dafs bei der Siedtemperatur gleiche Volume von allen Dämpfen eine gleiche Menge latenter Wärme enthalten; allein man sieht zu gleicher Zeit, dafs diefs Gesetz nur ein angenähertes ist, weil es voraussetzt, dafs bei der Siedhitze C und $\frac{dp}{dt}$ gleich seyen für alle Dämpfe.

Versuche verschiedener Physiker erlauben die der

Siedhitze entsprechenden Werthe von k und $\frac{dp}{dt}$ für mehre Flüssigkeiten zu berechnen. Daraus werden wir die entsprechenden Werthe von $\frac{1}{C}$ ableiten können. Wir haben sonach folgende Tafel entwerfen können:

	Werth v. $\frac{dp}{dt}$ bei d. Siedhitze, Atmosphären.	Dichte des Dampfs b. d. Siedhitze, Dichte der Luft = 1.	Latente Wärmemenge in ein Kilogramm Dampf.	Siedhitze. Centigrade.	Entsprechende Werthe von $\frac{1}{C}$.
Schwefeläther	$\frac{1}{28,12}$	2,280	90,8	35°,5	1,365
Alkohol	$\frac{1}{25,19}$	1,258	207,7	78 ,8	1,208
Wasser	$\frac{1}{29,1}$	0,451	543,0	100	1,115
Terpenthinöl	$\frac{1}{30}$	3,207	76,8	156 ,8	1,076

Diese Resultate bestätigen in schlagender Weise die von uns aufgestellte Theorie; sie zeigen, was wir schon erkannt hatten, dafs C langsam zunimmt mit der Temperatur. Denn wir haben gesehen, dafs für $t=0°$, $\frac{1}{C}=1{,}41$; woraus $C=0{,}7092$; diefs Resultat ergiebt sich aus der Geschwindigkeit des Schalls. Von den Versuchen mit dem Wasserdampf ausgehend, finden wir hier, für $t=100°$, $\frac{1}{C}=1{,}115$, d. h. $C=0{,}8969$. C ist also von 0° bis 100° um 0,187 gewachsen; diefs giebt als mittleren Differential-Coëfficienten zwischen diesen beiden Gränzen:

$$\frac{dC}{dt}=0{,}00187.$$

Das Mittel zweier Versuche von Delaroche und Bérard gab uns zwischen den Gränzen 22°,83 und 96°,90 als mittleren Werth dieses Coëfficienten:

$$\frac{dC}{dt}=0{,}002565.$$

Beide Resultate weichen wenig von einander ab, und ihre

Verschiedenheit erklärt sich ziemlich, wenn man bedenkt, wie zahlreich und verschiedenartig die Versuche sind, von denen die ihnen zum Grunde liegenden Data entnommen wurden.

Es giebt ein anderes Mittel, die Werthe von $\frac{1}{C}$ zwischen ausgedehnten Temperaturgränzen annähernd zu berechnen. Zu dem Ende mufs man annehmen, dafs ein und dasselbe Gewicht Wasserdampf bei jeglicher Temperatur und dem entsprechenden Druck eine gleiche Menge Wärme enthalte, und dafs überdiefs die für die Gase gültigen Gesetze der Zusammendrückung und der Ausdehnung auch auf die Dämpfe anwendbar sind. Angenommen diese Gesetze, die nur annähernd sind, kann man in der Formel

$$\frac{1}{C}=\frac{\frac{dp}{dt}}{k}$$

k in Function von t ausdrücken; $\frac{dp}{dt}$ ergiebt sich, zwischen 0° und 100° aus älteren Versuchen verschiedener Physiker, und von 100° bis 224° C. aus den neueren von Arago und Dulong.

Sonach findet man:

für t.	$\frac{1}{C}$.	Vorhin gefundene Werthe von $\frac{1}{C}$.
0	1,586	1,410
35,5	1,292	1,365
78,8	1,142	1,208
100,0	1,102	1,115
156,8	1,072	1,076

Diese letzteren aus den Schallversuchen und aus den Versuchen über die Dämpfe des Aethers, Alkohols, Wassers und Terpenthins abgeleiteten bieten mit dem ersteren eine genügende Uebereinstimmung dar.

Diese merkwürdigen Uebereinstimmungen in numerischen Operationen mit einer so grofsen Anzahl verschiedener Angaben, die so verschiedenartigen Phänomene entlehnt sind, scheinen uns viel zur Bestätigung dieser Theorie beizutragen.

VII.

Die Function C ist, wie man sieht, von hoher Wichtigkeit; sie ist das gemeinsame Band aller Erscheinungen, welche die Wärme bei starren, flüssigen und gasigen Körpern erzeugt. Es wäre zu wünschen, dafs Versuche, die eine grofse Genauigkeit ertragen, wie die über die Schallgeschwindigkeit in verschiedenen Gasen, diese Function mit aller erforderlichen Genauigkeit kennen lehrten; sie würde zur Bestimmung verschiedener anderer wichtiger Elemente der Wärmetheorie dienen, hinsichtlich deren die Erfahrung entweder nur zu unzulänglichen Annäherungen geführt, oder noch gar nichts gelehrt hat. Hiezu zählen wir die bei der Zusammendrückung starrer oder flüssiger Körper entwickelte Wärme. Die von uns auseinandergesetzte Theorie erlaubt sie numerisch zu bestimmen für alle Temperatur-Werthe, für welche die Function C hinreichend bekannt ist, d. h. von $t = 0°$ bis 224°.

Wie wir gesehen, ist die Wärme, welche durch eine Druckvermehrung dp entwickelt wird, gleich der Wärme-Ausdehnung des zum Versuch genommenen Körpers, multiplicirt mit C. Für Luft genommen bei 0°, läfst sich die entwickelte Wärmemenge unmittelbar aus den Schallversuchen auf folgende Weise entnehmen.

Dulong hat gezeigt, dafs eine Compression von $\frac{1}{267}$ die Temperatur eines bei 0° genommenen Luftvolums um 0°,421 erhöht. Nun sind die 0,267 der Wärme-Einheit, welche erfordert werden, um ein Kilogramm Luft, genommen bei 0° unter einem constanten Druck, um 1° zu erhöhen, gleich der Wärme, erforderlich, um die Temperatur des um $\frac{1}{267}$ ausgedehnten Gases auf Null

zu halten, plus der Wärme, erforderlich, um das ausgedehnte und constant gehaltene Volum um 1° in der Temperatur zu erhöhen. Diese letztere ist gleich $\frac{1}{0,421}$ der ersteren. Ihre Summe ist also gleich der ersteren multiplicirt mit $1+\frac{1}{0,421}$, mithin ist diese, d. h. die Wärme, welche nöthig ist, um die Temperatur von 1 Kilogramm Luft, bei Ausdehnung um $\frac{1}{267}$ ihres Volums, auf Null zu halten, gleich 0,267 dividirt durch $1+\frac{1}{0,421}$, d. h. gleich 0,07911.

Zu demselben Resultat gelangt man mittelst Anwendung der Formel:

$$Q=R(B-C\log p),$$

woraus:

$$dQ=RC\frac{dv}{v},$$

wenn man $C=\frac{1}{410}$ setzt, und erwägt, dafs eine Volumsverringerung um $\frac{1}{267}$ einen Druckanwuchs von $\frac{1}{267}$ Atmosphäre entspricht.

Sobald man die Wärme kennt, welche die Zusammendrückung aus den Gasen entwickelt, so erhält man diejenige, welche ein gleicher Druck aus irgend einem Körper, z. B. Eisen, entwickeln würde, durch die Proportion: 0,07911, die Wärme, welche aus einem Luftvolum gleich 0,77 Kubikmeter durch eine Druckzunahme gleich $\frac{1}{267}$ Atmosphäre entwickelt wird, verhält sich zu der, welche unter denselben Umständen aus einem gleichen Volum Eisen entwickelt werden würde, wie 0,00375, die körperliche Ausdehnbarkeit der Luft, zu 0,00003663, der körperlichen Ausdehnbarkeit des Eisens. Für das zweite Glied dieser Proportion findet man die 0,0007718. Ein Volum Eisen von 0,77 Kubikmeter wiegt 5996 Kilogrm.; die aus 1 Kilogrm. Eisen entwickelte Wärme wird also

seyn: $\frac{0,007718}{5996}$. Für den Druck von einer Atmosphäre wird sie 267 Mal beträchtlicher seyn oder gleich 0,00003436. Dividirt man diese Zahl durch die specifische Wärme des Eisens in Bezug auf die des Wassers, so erhält man die Gröſse, um welche der Druck einer Atmosphäre die Temperatur des Eisens erhöhen würde. Wie man sieht ist sie zu schwach, um mit unseren thermometrischen Instrumenten nachgewiesen werden zu können.

VIII.

Wir wollen nicht länger bei den Folgerungen verweilen, die aus den in dieser Abhandlung angegebenen Resultaten für die Wärmetheorie hervorgehen. Wir halten es nur noch für nützlich, einige Worte über die Anwendung der Wärme als bewegende Kraft zu sagen. Hr. S. Carnot scheint uns in dem angeführten Werke die wahren Grundsätze dieses wichtigen Zweiges der practischen Mechanik aufgestellt zu haben.

Die Maschinen von hohem oder niederem Druck ohne Expansion (*détente*) benutzen die lebendige Kraft, welche die im Dampf enthaltene Wärme entwickeln kann, durch den Uebergang der Temperatur des Kessels zu der des Condensators. Bei den Maschinen mit hohem Druck ohne Condensator ist der Vorgang ganz so, wie wenn sie mit einem Condensator von der Temperatur 100° versehen wären. In diesen benutzt man also den Uebergang der latenten Wärme, welche der Dampf enthält, von der Temperatur des Kessels zur Temperatur 100°. Was die fühlbare Wärme betrifft, so geht sie in allen Maschinen ohne Expansion gänzlich verloren.

Sie ist zum Theil benutzt in den Maschinen mit Expansion, in welchen man die Temperatur des Dampfes sinken läſst. Der Einhüllcylinder, der in den Wolff'schen Maschinen mit zwei Cylindern zum Zweck hat, die Temperatur des Dampfes constant zu halten, obwohl sehr nützlich, um die Gränzen, zwischen denen die auf

die Stempel wirkende Kraft schwankt, zusammenzurücken, hat nur einen nachtheiligen Einfluſs in Betreff des erzeugten Effects, verglichen mit dem Verbrauch an Brennstoff.

Um die zu Gebote stehende bewegende Kraft vollständig zu benutzen, muſs die Expansion so weit getrieben werden, bis die Temperatur des Dampfes auf die des Condensators reducirt ist; allein die practischen Betrachtungen über die Art, wie man in den Künsten die bewegende Kraft des Feuers benutzt, widersetzen sich der Erreichung dieser Gränze.

Andererseits haben wir bewiesen, daſs die Anwendung von Gasen oder irgend einer anderen Flüssigkeit als Wasser zwischen denselben Temperaturgränzen nichts zu den schon erhaltenen Resultaten hinzufügt. Allein aus den vorstehenden Betrachtungen geht hervor, daſs, da die Temperatur des Feuers 1000° bis 2000° höher als die des Kessels ist, beim Uebergang der Wärme des Feuerheerds zu dem Kessel ein ungeheurer Verlust an lebendiger Kraft stattfindet. Es ist also alleinig die Anwendung der Wärme von hoher Temperatur und die Entdeckung eines zur Verwirklichung ihrer bewegenden Kraft dienlichen Agens, von der man wichtige Vervollkommnungen in der Kunst, die bewegende Kraft der Wärme zu benutzen, erwarten darf.

Zusatz zur Seite 574. Das Integral der allgemeinen Gleichung:

$$\frac{dQ}{dv}\cdot\frac{dT}{dp}-\frac{dQ}{dp}\cdot\frac{dT}{dv}=C$$

ist, wie wir gesehen haben:

$$Q=F(T)-C\varphi(p,\ z)\ \ldots\ldots\ (1)$$

Hierin ist $F(T)$ eine willkührliche Function der Temperatur T, die von einem Körper zum andern variiren kann; C eine Function, die für alle Körper der Natur dieselbe ist, und $\varphi(p,\ v)$ eine particuläre Function von p und v, die der Gleichung:

$$\frac{dT}{dv}\cdot\frac{d\varphi}{dp}-\frac{dT}{dp}\cdot\frac{d\varphi}{dv}=1 \quad \ldots\ldots\ (2)$$

Genüge leistet. Diese Function φ läfst sich folgendermafsen bestimmen. Es sey:

$$\int\frac{dp}{\frac{dT}{dv}}+\varphi',$$

diese in Gleichung (2) substituirt, giebt:

$$\frac{dT}{dv}\cdot\frac{d\varphi'}{dp}-\frac{dT}{dp}\cdot\frac{d\varphi'}{dv}=\frac{dT}{dp}\cdot\frac{d}{dv}\int\frac{dp}{\frac{dT}{dv}}.$$

Man genügt dieser Gleichung, indem man setzt:

$$\varphi'=\int dp\,\frac{\frac{dT}{dp}}{\frac{dT}{dv}}\,\frac{d}{dv}\int dp\,\frac{dp}{\frac{dT}{dv}}+\varphi'';$$

da φ'' der Gleichung genügt:

$$\frac{dT}{dv}\cdot\frac{d\varphi''}{dp}-\frac{dT}{dp}\cdot\frac{d\varphi''}{dv}$$

$$=\frac{dT}{dp}\,\frac{d}{dv}\int dp\,\frac{\frac{dT}{dp}}{\frac{dT}{dv}}\,\frac{d}{dv}\int\frac{dv}{\frac{dT}{dv}},$$

so hat man eben so:

$$\varphi''=\int dp\,\frac{\frac{dT}{dp}}{\frac{dT}{dv}}\,\frac{d}{dv}\int dp\,\frac{\frac{dT}{dp}}{\frac{dT}{dv}}\,\frac{d}{dv}\int\frac{dp}{\frac{dT}{dv}}+\varphi'''.$$

Man sieht sonach, dafs $\varphi(p, v)$ gegeben ist durch eine Reihe von Gliedern, deren jedes man erhält, wenn man das vorhergehende in Bezug auf v differenziirt, mit dem Verhältnifs $\frac{\frac{dT}{dp}}{\frac{dT}{dv}}$ multiplicirt, und darauf in Bezug auf

p integrirt. Da das erste Glied dieser Reihe $\int \frac{dp}{\frac{dT}{dv}}$ ist, so sieht man, daſs der Werth von φ leicht erhalten werden kann. Substituirt man diesen Werth in der Gleichung (1), so hat man als Ausdruck des allgemeinen Integrals der Gleichung mit partiellen Differentialen:

$$\frac{dQ}{dv}\frac{dT}{dp}-\frac{dQ}{dp}\frac{dT}{dv}=C$$

die Formel:

$$Q=F(T)-F\left\{\int\frac{dp}{\frac{dT}{dv}}+\int dp\,\frac{\frac{dT}{dp}}{\frac{dT}{dv}}\,\frac{d}{dv}\int\frac{dp}{\frac{dT}{dv}}\right.$$

$$+\int dp\,\frac{\frac{dT}{dp}}{\frac{dT}{dv}}\,\frac{d}{dv}\int dp\,\frac{\frac{dT}{dp}}{\frac{dT}{dv}}\int\frac{d}{dv}\int\frac{dp}{\frac{dT}{dv}}$$

$$\left.+\ldots\ldots\ldots\right\}$$

Diese Gleichung giebt für alle Körper der Natur das Gesetz der specifischen Wärme und der bei Aenderungen des Volums und des Drucks entwickelten Wärme, sobald man weiſs, welche Beziehung zwischen Temperatur, Volum und Druck stattfindet.

Berichtigung. S. 576 Z. 13 von oben muſs es heiſsen: um $0^{\circ},421$ zu erhöhen, statt zu vergröſsern.

III. *Ueber die latente Wärme des Wasserdampfs.*

[Entnommen aus dem *Traité théorique et practique des machines locomotives etc. par* Le Comte F. M. G. De Pambour. Edit. 2me. — Obwohl das Hauptresultat der Versuche des Hrn. De Pambour den Lesern schon durch den Aufsatz des Hrn. Baron Wrede (Ann. Bd. LIII S. 225) bekannt ist, so wird doch, bei der Wichtigkeit des Gegenstandes, die Mittheilung des nachfolgenden Details auch jetzt noch nicht überflüssig seyn.]

Wenn man Wasser verdampfen läſst, so steigt bekanntlich, trotz der unaufhörlich vom Feuerheerd zugeführten Wärmemenge, weder das Wasser noch der Dampf jemals in seiner Temperatur über 100° C. oder 212° F. Es muſs daher alle Wärme, welche man unausgesetzt der Flüssigkeit zufügt, in den Dampf übergehen, in diesem aber in einem eigenthümlichen Zustand, dem gebundenen (latenten), enthalten seyn, weil diese Wärme für das Thermometer unmerklich ist, und sich nur im Moment der Verdichtung des Dampfs entwickelt.

Diese gebundene Wärme wird offenbar angewandt, um die Wassertheilchen in dem neuen Zustand als elastische Flüssigkeit gehörig auseinanderzuhalten, und sie wird von dem Dampf auf eine ähnliche Weise absorbirt, wie das Wasser beim Uebergange aus dem starren Zustande, d. h. aus dem Zustande des Eises, in den der Flüssigkeit Wärme verschluckt. Es ist indeſs von Wichtigkeit, die Menge derselben zu kennen, um mit Genauigkeit die Abänderungen, welche der Dampf erleiden kann, zu ermitteln.

Schon einige Versuche von Watt hatten gezeigt, daſs der Dampf im Moment seiner Bildung oder in Berührung mit der Flüssigkeit dieselbe totale Wärmemenge enthält, bei welchem Grade der Spannung oder, wenn man will, bei welchem Grade von Dichtigkeit er auch gebildet seyn mag. Seitdem haben die Versuche von Sharpe und Clément dieses Resultat bestätigt. Dar-

aus ergiebt sich, dafs die Wärmemenge, welche der seine Flüssigkeit berührende Dampf im gebundenen Zustande enthält, in dem Maafse weniger beträgt als die Temperatur höher ist, so dafs die gesammte Wärme oder die Summe der gebundenen und der vom Thermometer angezeigten Wärme ausgedrückt wird durch 650° C. oder 1170° F.

Southern dagegen schlofs aus einigen Versuchen über den Druck und die Temperatur des Wassers, es sey der gebundene Theil der Wärme constant, und man müsse, um die gesammte Wärmemenge, die in einem, bei gegebener Temperatur gebildeten Dampf enthalten sey, zu erhalten, dieser Temperatur eine constante Zahl hinzufügen, welche die vom Dampf bei seiner Bildung verschluckte gebundene Wärme vorstelle.

Diese Ansicht ist einigen Physikern rationeller erschienen; allein die Beobachtungen, die, wir sogleich beibringen werden, scheinen uns die erste aufser Zweifel zu setzen.

Man weifs, dafs, wenn eine elastische Flüssigkeit sich in einen gröfseren Raum ausdehnt, diese Ausdehnung beständig von einer Senkung der Temperatur begleitet wird. Wenn also das erste der beiden Gesetze richtig ist, so folgt, dafs der einmal unter einem gewissen Druck gebildete Dampf, wenn man ihn von der Flüssigkeit sondert, und ihm nur nicht durch ein äufseres Agens irgend einen Theil seiner ursprünglichen Wärme entzieht, sich in immer gröfsere Räume ausdehnen und dabei zu immer niedrigeren Temperaturen herabgehen kann, ohne deshalb aufzuhören, für seine jedesmalige Temperatur auf dem Maximo der Dichtigkeit zu bleiben. Da wir nämlich voraussetzen, dafs der Dampf materiell keinen Theil seiner gesammten Wärmemenge verloren hat, so folgt, dafs er immer genau diejenige enthält, deren er bedarf, um bei seiner neuen Temperatur so gut wie bei seiner früheren auf dem Maximo der Dichtigkeit zu bleiben.

Ist dagegen das Southern'sche Gesetz richtig, so wird der Dampf, wenn man ihn, von dem erzeugenden Wasser getrennt, durch Ausdehnung in immer gröfsere Räume an Dichtigkeit schwächt, nicht mehr für seine neue Temperatur auf dem Maximo der Dichtigkeit bleiben. Er wird mehr Wärme enthalten als seinem neuen Maximo von Dichtigkeit zukommt, der Ueberschufs an Wärme wird frei werden, und da der Dampf von seiner Flüssigkeit getrennt ist, so kann dieser Wärmeanwuchs zwar nicht die Dichtigkeit des Dampfs erhöhen, aber er macht sich ganz fühlbar in der Temperatur.

Durch eine Reihe sehr zahlreicher Versuche, von denen sogleich die Rede seyn wird, haben wir nun gefunden, dafs in einer Dampfmaschine, in welcher der Dampf unter sehr hohem Druck gebildet, und vor äufserer Erkaltung vollkommen geschützt wurde, dieser immer genau in dem seiner Temperatur entsprechenden Maximo von Dichtigkeit austrat, obwohl diefs unter sehr niedrigen und sehr verschiedenen Drucken geschah. Das Southern'sche Gesetz ist also unzulässig, wenigstens wenn man nicht annehmen will, dafs der Dampf, bei diesen starken Druckänderungen, durch den Contact mit denselben äufseren Flächen immer genau die bald grofse, bald geringe Wärmemenge verloren habe, um welche seine Temperatur hätte wachsen müssen. Demgemäfs betrachten wir das Watt'sche Gesetz als alleinig von den Thatsachen unterstützt.

Um uns davon zu überzeugen, haben wir im Dampfkessel einer Locomotive ein Thermometer und ein Luftmanometer angebracht, und eben so zwei dergleichen Instrumente an der Röhre, durch welche der Dampf, nachdem er seine Wirkung in der Maschine gethan, in die Atmosphäre entweicht. In dem Kessel bildete sich der Dampf unter einem Gesammtdruck von 40 bis 65 Pfund auf den Quadratzoll oder von 2,7 bis 4,4 Atmosphären, und er entwich in die Atmosphäre unter einem Druck, der, je nach den Umständen, von 20 bis 15 Pfund pro

Quadratzoll ging oder 1,40 bis 1,03 Atmosphären betrug. Hätte der Dampf, während seiner Wirkung in der Maschine, seine Temperatur behalten, so würde er z. B. mit dem Druck von 15 Pfund auf den Quadratzoll, aber zugleich mit der dem Druck von 65 Pfund entsprechenden Temperatur, bei welcher er gebildet wurde, ausgetreten seyn. Nichts von dem zeigte sich aber bei mehren Hunderten von Versuchen, in denen wir diese Effecte beobachteten und aufzeichneten. Beständig fanden wir, dafs der Dampf mit der Temperatur austrat, die seinem jedesmaligen Druck entsprach.

Folgende Tafel, welche die Resultate einiger dieser Versuche enthält, wird eine Idee von ihnen geben:

Gesammtdruck des Dampfs im Kessel, nach dem Manometer und dem Thermometer.	Entsprechende Temperatur.	Gesammtdruck des Dampfs, beim Austreten aus der Maschine. Pfunde auf den Quadratzoll.		Entsprechende Temperatur.
Pfunde pro Quadratzoll.	Fahrenheit's Grade.	nach Manometer.	nach Thermomet.	Fahrenheit's Grade.
59	293,0	16,5	16,5	218,0
60	294,1	16,5	16,5	218,0
61	294,9	16,5	16,5	218,0
63	297,0	16,5	16,5	218,0
62	295,9	17,5	17,5	221,1
61	294,9	18,5	18,5	224,1
61	294,9	19,5	19,5	226,9
59	293,0	19,5	19,5	226,9
59	293,0	20,25	20,25	229,0
59	293,0	20,5	20,5	229,6
59	293,0	20,25	20,25	229,0
46	277,1	18,0	18,0	222,6
49	281,0	18,5	18,5	224,1
54	287,2	20,0	20,0	228,3
56	289,6	21,0	21,0	231,0
51	283,6	21,5	21,5	232,3
51	283,6	21,25	21,25	231,6
53	286,0	20,5	20,5	229,6
52	284,8	19,0	19,0	225,6

Gesammtdruck des Dampfs im Kessel, nach dem Manometer und dem Thermometer.	Entsprechende Temperatur.	Gesammtdruck des Dampfs, beim Austreten aus der Maschine. Pfunde auf den Quadratzoll.		Entsprechende Temperatur.
Pfunde pro Quadratzoll.	Fahrenheit's Grade.	nach Manometer.	nach Thermomet.	Fahrenheit's Grade.
51	283,6	19,0	19,0	225,6
52	284,8	19,0	19,0	225,6
51	283,6	19,0	19,0	225,6
51	283,6	18,5	18,5	224,1
53	286,0	18,5	18,5	224,1
54	287,2	18,5	18,5	224,1
57	290,7	18,5	18,5	224,1
58	291,9	18,5	18,5	224,1
62	295,9	17,25	17,25	220,3
64	298,1	17,75	17,75	221,8
62	295,9	18,0	18,0	222,6
61	294,9	18,75	18,75	224,8
64	298,1	21,50	21,50	232,3
60	294,1	21,5	21,5	232,3
60	294,1	20,75	20,75	230,3
61	294,9	20,75	20,75	230,3
62	295,9	21,25	21,25	231,6
63	297,0	21,75	21,75	232,9

Aus diesen Versuchen sieht man, dafs der Dampf, nachdem er in dem Kessel bei sehr hohem Druck und sehr hoher Temperatur gebildet worden, mehr oder wenig an Druck in der Maschine verliert, zugleich aber auch an Temperatur abnimmt, so dafs er immer auf dem seiner Temperatur entsprechenden Maximo von Dichtigkeit bleibt [1]).

1) Ohne die Richtigkeit der Folgerung, welche der Verfasser hieraus auf die latente Wärme des Wasserdampfs gezogen hat, im Geringsten verdächtigen zu wollen, glaube ich doch bemerken zu müssen, dafs Lamé in seinem *Traité de Physique*, *T. I. Leç. XXI*, angiebt, es habe sich Dulong durch Versuche überzeugt, dafs weder das Watt'sche noch das Southern'sche Gesetz ganz richtig sey. Sehr wünschenswerth wäre es gewifs, zu erfahren, in wiefern sich über

In der zum Versuch angewandten Maschine befand sich der Dampf, während seiner ganzen Action, vollkommen gegen jede äufsere Erkaltung geschützt. Denn das Rohr, welches ihn aus dem Kessel in den Cylinder führte, war zuvörderst in den Dampf des Kessels selbst getaucht, bis zu dem Punkt, wo es in die Kammer des Schornsteins trat. Dann durchlief er sowohl in dem Zwischenraum, welcher diesen Eintrittspunkt vom Cylinder trennte, als während seiner Action in dem Cylinder selbst und von seinem Austritt aus dem Cylinder bis zur Mündung der Leitröhre Räume, die gänzlich von dem Schornstein eingeschlossen waren, und in denen er also unmittelbar mit der Flamme und den heifsen Gasen vom Feuerheerd in Berührung stand. Er konnte also von aufsen nicht abgekühlt werden.

Aus dem Vorstehenden geht also hervor, dafs in den Dampfmaschinen, die mehr oder weniger gegen jede Erkaltung von Aufsen geschützt sind (und in denen andererseits der Dampf, nach der Trennung von dem Wasser, auch keine neue Erwärmung erleidet — was indefs nie vorkommt), der Dampf, während der Wirkung der Maschine, immer auf dem seiner Temperatur entsprechenden Maximo von Dichtigkeit verbleibt, wie wenn er nie aufgehört hätte mit dem erzeugenden Wasser in Berührung zu bleiben.

diese, wahrscheinlich blofs auf einer mündlichen Mittheilung beruhenden Angabe etwas Näheres unter den nachgelassenen Papieren des verewigten Dulong vorfinde. *P.*

IV. *Ueber die Verbindungen des Phosphors mit dem Schwefel; von J. J. Berzelius.*

(Schlufs von S. 478.)

Schwefelphosphor ($\overset{'''}{\mathrm{P}}$), *Fosforsvaflighet*) [1]. Bekanntlich hat schon Serullas diese Verbindung vor längerer Zeit auf die Weise dargestellt, dafs er Phosphorsuperchlorür durch einen Strom von trocknem Schwefelwasserstoffgas zersetzte. Dabei geht Chlorwasserstoff in Gasform fort, und es bleibt Schwefelphosphor ($\overset{'''}{\mathrm{P}}$) in Form einer blafsgelben, nicht krystallisirten Masse zurück.

Man kann ihn auch hervorbringen, wenn man rothen Unterschwefelphosphor genau mit 2 At. Schwefel mengt und auf dem Sandbad in einer kleinen Retorte mit lose zugepfropften Hals erhitzt. Im Vereinigungsaugenblick entsteht eine höhere Temperatur und ein Theil der Masse sublimirt mit Heftigkeit. Ist diefs geschehen, so setzt man den Pfropfen fest auf und erhöht die Lampenflamme zur stärkeren Hitze. Er sublimirt sehr langsam und erfordert ein Glühen des Sandbades am Boden; und selbst diese Hitze bedarf einer längeren Unterhaltung, wenn das Ganze sublimiren soll. Es bilden sich blafs

1) Buchstäblich: *Phosphorschweflichkeit.* Da wir diefs Wort im Deutschen nicht füglich gebrauchen können, und andererseits die bisher aus dem Lateinischen gebildeten Ausdrücke auch mancherlei Einwürfen ausgesetzt sind, so habe ich es für diese Abhandlung vorgezogen, die beiden, der phosphorigen und Phosphor-Säure entsprechenden Schweflungsstufen des Phosphors, welche im Schwedischen respective die Namen *Fosforsvaflighet* und *Fosforsvafla* führen, kurzweg *Schwefelphosphor* zu nennen, zur Unterscheidung derselben aber immer die Formeln beizusetzen. Für die Salze dieser beiden sauren Schweflungsstufen, sind die schwedischen Ausdrücke *fosforsvaflig* und *fosforsvaflad* durch *phosphorschweflig* und *phosphorgeschwefelt* wieder gegeben. *P.*

citronengelbe Tropfen, die sich lange nach dem vollständigen Erkalten weich halten wie S_γ. Ist nicht Alles sublimirt, so ist auch das Unsublimirte weich.

Man kann ihn auch so erhalten, dafs man ein unterphosphorschwefliges Schwefelsalz genau mit der zur Bildung von Schwefelphosphor ($\overset{'''}{P}$) erforderlichen Menge Schwefel vermengt und dann die Masse gelinde erhitzt, entweder in einer kleinen Retorte oder noch besser in dem zuvor beschriebenen Kugelapparat in einem langsamen Strom von Wasserstoffgas. Wenn das unterphosphorschweflige Salz blofs halb so viel Basis enthält als der Phosphor, verwandelt zu Schwefelphosphor ($\overset{'''}{P}$), sättigen kann, so sublimirt die Hälfte von diesem neugebildeten Schwefelphosphor, während ein phosphorschwefliges Salz zurückbleibt. Aus dem unterphosphorschwefligen Schwefelmangan sublimirt der ganze Gehalt von Schwefelphosphor ($\overset{'''}{P}$) und es bleibt nur Schwefelmangan zurück, welches bei Lösung in Salzsäure nur eine Spur von Schwefel ungelöst zurückläfst.

Der Schwefelphosphor ($\overset{'''}{P}$), so erhalten, ist gelblich, durchsichtig, so lange er weich ist, und dann wird er undurchsichtig und gelbweifs. Er ist ohne Geruch und Geschmack, raucht nicht an der Luft. Er schmilzt leicht und entzündet sich, wobei er mit Phosphorflamme und dickem Rauche brennt. An feuchter Luft wird er allmälig nafs und weich; er röthet dann Lackmuspapier ganz stark, und schmeckt, auf die Zunge gebracht, erst hepatisch und hinterher bitter, was lange anhält. Diefs geschieht sowohl mit dem sublimirten als nicht sublimirten. Er löst sich leicht und mit gelber Farbe in ätzendem Alkali, selbst im Ammoniak, wenn es nicht sehr verdünnt ist, eben so in einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Kali, ohne äufsere Wärme. Bei dieser letzteren Lösung wirkt die eine Hälfte des Alkalis auf den

Schwefelphosphor ($\overset{'''}{P}$) und die andere geht in Bicarbonat über. Dabei wird jedoch Schwefel abgeschieden. Aus diesen Lösungen wird der Schwefelphosphor ($\overset{'''}{P}$) durch Säuren gefällt, wobei er aus einer sehr verdünnten Lösung so blafs gefärbt sich ausscheidet, dafs er fast weifs aussieht. Er ist so leicht und flockig, dafs er nicht vor 24 Stunden niedersinkt. Dann hat er eine gelbe Farbe angenommen, und wird beim Waschen und Trocknen citronengelb.

Das Phänomen der Erhitzung, welches bei der Vereinigung von Unterschwefelphosphor und Schwefel vor sich geht, scheint eine wesentliche Bedingung zur Entstehung des Schwefelphosphors ($\overset{'''}{P}$) zu seyn; denn wenn die rothe Modification des Unterschwefelphosphors gepülvert, mit der zur Verwandlung in Schwefelphosphor ($\overset{'''}{P}$) erforderlichen Menge Schwefel wohl vermengt und sodann mit ätzendem Ammoniak oder Kali behandelt wird, so entsteht kein phosphorschwefliges Salz, sondern nur dieselbe Lösung, welche man mit rothem Unterschwefelphosphor, ohne Schwefel, erhält. Wenn flüssiger Unterschwefelphosphor, der sich oft trübe erhält, einige Augenblicke mit ätzendem Ammoniak geschüttelt wird, so wird er klar und das Ammoniak färbt sich gelb. Giefst man es nun sogleich ab und übersättigt es mit Salzsäure, so fällt Schwefelphosphor ($\overset{'''}{P}$) nieder. Läfst man die Flüssigkeit in Berührung mit dem Unterschwefelphosphor stehen, so verliert sie ihre Farbe und der Unterschwefelphosphor wird trüber als zuvor.

Uebergiefst man ihn mit einem Gemenge von Alkohol und Ammoniak, so wird er noch trüber, und nach 24 Stunden ist er fast milchweifs, während sich ein weifses Salz in feinen Krystallschuppen ausgeschieden hat. Diefs Salz ist ein Ammoniaksalz von einer der Säuren des Phosphors. Die ammoniakalische Flüssigkeit mit Salz-

säure übersättigt, giebt nunmehr keinen Niederschlag; concentrirtes ätzendes Ammoniak färbt sich nicht mit dem fast weifsen Phosphorliquidum und es bleibt trübe, aber gelb. Hier ist folglich eine andere Modification eingetreten, die ich jedoch nicht näher untersucht habe. Ist hierin wohl der Phosphor in den weifsen allotropischen Zustand übergegangen? — Ich habe keine Methode erdenken können, um mir Antwort auf diese Frage zu verschaffen.

Flüssiger Unterschwefelphosphor, der mit Supersulfuret zusammengeschmolzen worden, erleidet, bei Behandlung mit ätzendem Kali oder ätzendem Ammoniak, in der Kälte eine geringe Einwirkung, und verliert bei etwa +50° C. unaufhörlich Schwefel ohne Schwefelphosphor, $\overset{'''}{P}$ oder $\overset{''}{\overset{'''}{P}}$, zu bilden, wie ich im Vorhergehenden gezeigt habe. Diefs bestätigt noch weiter, dafs Phosphor und Schwefel nicht eher $\overset{'''}{P}$ und $\overset{''}{\overset{'''}{P}}$ hervorbringen als in einer Temperatur, in welcher eine Wärme-Entwicklung bei ihrer Vereinigung stattfindet.

Phosphorschweflige Salze. Ich habe schon bei der Bereitung von $\overset{'''}{P}$ angeführt, dafs diese erhalten werden, wenn man unterphosphorschweflige Salze erhitzt, nachdem sie zusammengerieben sind mit der Proportion Schwefel, welche erforderlich ist, um mit dem im Salze enthaltenen Unterschwefelphosphor Schwefelphosphor ($\overset{''}{P}$) zu geben. Dieselbe Bereitungsmethode dient statt der Analyse. Ich hatte indefs anfänglich eins oder das andere dieser Salze auf anderem Wege erhalten als mir das entstandene Product noch nicht bekannt war, und werde daher deren Analyse angeben.

Phosphorschwefliges Schwefelkupfer im Minimo des Schwefelgehalts. Ich fällte eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd in ätzendem Ammoniak mit einer Lösung von Natronhepar. Es entstand ein brauner Nieder-

schlag, Kupfer-Bisulfur, CuS^2, welches wohl gewaschen und im luftleeren Raum getrocknet wurde. Auf zuvor beschriebene Weise mit flüssigem Unterschwefelphosphor behandelt, verband es sich mit demselben unter ganz starker Wärme-Entwicklung. Der Ueberschufs an Unterschwefelphosphor wurde bei möglich geringster Wärme in einem Wasserstoffgasstrom abdestillirt, und dadurch eine dunkelgelbe Verbindung erhalten. Diese, auf die früher angegebene Weise analysirt, gab:

	Gefunden.	At.	Berechnet.
Kupfer	51,537	4	53,098
Schwefel	35,174	5	33,742
Phosphor	13,090	2	13,162
	99,801.		

Diefs Atomverhältnifs entspricht der Formel $\overset{}{Cu}^2 \overset{'''}{P}$. Der Ueberschufs an Schwefel und der entsprechende geringere Gehalt an Kupfer entspringt aus einer kleinen Einmengung von phosphorgeschwefeltem Schwefelkupfer.

Diese Verbindung hat folgende Eigenschaften. Sie ist dunkelgelb, pulverförmig, läfst sich an offner Luft entzünden, und brennt mit schwacher Phosphorflamme und schwachem Rauch, dabei eine Masse hinterlassend, welche glüht und nach schwefliger Säure riecht. Bei trockner Destillation bis zu anfangendem Glühen erhitzt, giebt sie Schwefel und hinterläfst ein dunkelbraunes Pulver, dunkler als das, welches übrig bleibt bei trockner Destillation von unterphosphorschwefligem Schwefelkupfer im Maximo des Schwefelgehalts. Dieser Rückstand ist ein unterschwefliges, aber natürlicherweise basisches Salz, $= \overset{'}{Cu}^2 \overset{'}{P}$.

Phosphorschwefliges Schwefelsilber. Ehe ich die Gefahr bei Vereinigung von Phosphor und Schwefel in hoher Temperatur kannte, stellte ich folgenden Versuch an, welchen ich, ungeachtet er glücklich ablief, doch

nicht wiederholen möchte. Ich wog in dem gewöhnlichen Apparat fein zertheiltes Silber ab, legte sodann Phosphor hinein und erhitzte damit das Silber in Wasserstoffgas bis der Phosphor in's Kochen kam, in der Vermuthung, es möchte sich zuerst Phosphorsilber bilden. Diefs geschah aber nicht, und daher liefs ich den Apparat erkalten. Ich brachte nun vier Atomgewichte Schwefel hinein und erhitzte das Ganze auf's Neue in einem Wasserstoffgasstrom. Die Vereinigung geschah mit der äufsersten Heftigkeit und der meiste Phosphor wurde in die zweite Kugel übergetrieben. Darauf wurde der Rest des Phosphors bei ganz gelinder Hitze in einem Wasserstoffgasstrom abdestillirt, und als der obere Theil der Kugel frei war von sichtbaren Tropfen, liefs man die Masse im Wasserstoffgas erkalten.

Die erhaltene Masse war zu einem grauen Klumpen zusammengebacken, welcher nach dem Zerschlagen der Kugel herausgenommen wurde. Sie liefs sich ganz leicht zu einem Pulver zerreiben, welches hellgelb war. Hie und da erschien ein Silberflitterchen in dem Pulver. Es wurde durch Brennen mit chlorsaurem Kali und kohlensaurem Natron analysirt. Es gab:

	Gefunden.	At.	Berechnet.
Silber	66,300	2	65,911
Schwefel	25,476	5	24,524
Phosphor	8,238	2	9,565
	100,014		

$=\overset{\prime}{Ag}^2\overset{\prime\prime\prime}{P}$, mit derselben Abweichung im Schwefelgehalt wie die vorhergehende Verbindung, entsprungen aus der Bildung von etwas phosphorgeschwefeltem Salz.

Diese beiden Versuche im Zusammenhang mit der Synthesis der phosphorschwefligen Salze durch Zusatz von 2 At. Schwefel zu 1 At. unterphosphorschwefligem Salz, wobei die Hälfte des Schwefelphosphors ($\overset{\prime\prime\prime}{P}$) subli-

mirt, zeigen hinreichend, dafs diese Salze aus 1 Atom Schwefelphosphor ($\overset{\prime\prime\prime}{P}$) und 2 At. Schwefelbasis bestehen, und dafs folglich der Schwefelphosphor ($\overset{\prime\prime\prime}{P}$) in diesem Fall die schweflige Säure nachahmt.

Das phosphorschweflige Schwefelsilber ist blafsgelb, leicht zerreibbar, abfärbend, und ganz leicht zersetzbar von Salpetersäure, welche es auflöst, ohne besonders Schwefel abzuscheiden. Bei trockner Destillation, bei anfangendem Glühen, giebt es Schwefel, und hinterläfst ein dunkelbraunes Pulver, welches $\overset{\prime}{Ag}^2 \overset{\prime}{P}$ ist.

Phosphorschwefliges Schwefeleisen. Ich behandelte fein gepulverten, reinen, natürlichen Schwefelkies auf gewöhnliche Weise mit flüssigem Unterschwefelphosphor. Die Vereinigung geschah mit besonderer Heftigkeit, und nach der Abdestillation des Schwefelphosphors ($\overset{\prime\prime\prime}{P}$) blieb ein Klumpen zurück, welcher auswendig roh erschien, aber nur durch einen Ueberzug von $P^2 S + P$, indem er inwendig dunkelgelb, etwas körnig und schwach metallglänzend war. Auf ähnliche Weise wie die Kupfersalze analysirt, gab er:

	Gefunden.	At.	Berechnet.
Eisen	33,897	2	32,738
Schwefel	47,981	5	58,438
Phosphor	18,122	2	8,824

$= \overset{\prime}{Fe}^2 \overset{\prime\prime\prime}{P}$ mit der Abweichung, welche die Bereitungsmethode mit sich führt.

Das phosphorschweflige Schwefeleisen löst sich nicht in Salzsäure, selbst nicht beim Kochen; aber an feuchter Luft zersetzt es sich langsam und riecht dann schwach nach Schwefelwasserstoff. Bei trockner Destillation giebt es einen schwarzbraunen Rückstand, $\overset{\prime}{Fe}^2 \overset{\prime}{P}$, welcher nicht von Salzsäure, sondern erst von kochendem Königswasser angegriffen wird.

Phosphorschwefliges Schwefelquecksilber erhält man, wenn man das unterphosphorschweflige Salz auf dem Sandbad in einer kleinen Retorte mit verkorktem Halse erhitzt und dabei die Hitze nicht höher als bis ungefähr zum Siedpunkt des Schwefels treibt, was leicht zu controliren ist, wenn man eine zugeschmolzene Proberöhre, die etwas Schwefel enthält, neben der Röhre in das Sandbad steckt Dabei sublimirt eine schwarze Masse, welche meisten aus Quecksilberkügelchen besteht, und in der Retorte bleibt eine weifse, ein wenig in's Gelbe fallende Masse zurück, die phosphorschwefliges Schwefelquecksilber it. Ich habe dasselbe nicht analysirt, aber seine Eigenchaft, bei der zu seiner Verflüchtigung erforderlichen Temperatur in zwei sublimirte Salze, nämlich unterphosphorschwefliges und phosphorgeschwefeltes Schwefelqucksilber zu zerfallen, wie ich bei Beschreibung des letzteren näher auseinandersetzen werde, beweist hinreihend die Natur der Zusammensetzung.

Phosphorschwefliges Schwefelalkali. In dem Vorhergehenden beschrieb ich die Versuche mit kohlensaurem Natron und flüssigem Unterschwefelphosphor, welche zur Entstehung der rothen Schwefelphosphorverbindungen führten. Diese Versuche fallen ganz verschieden aus je nach der Temperatur, in der sie angestellt werden.

Wenn die dabei angewandte Temperatur so niedrig ist, dafs die Masse nicht roth, sondern nur gelb wird, und man erhält sie so lange in dieser Temperatur, bis sie ganz zur Oberfläche hinauf gelb geworden, ohne sich am Boden geröthet zu haben, und läfst sie dann erkalten, so ist die Hälfte des Carbonats zu Bicarbonat geworden und die andere Hälfte hat auf den Unterschwefelphosphor eingewirkt. Es ist hiebei zweckmäfsig, dafs das Salz nicht frisch geglüt sey, sondern etwas Feuchtigkeit enthalte, welche im Bicarbonat steckt. Wenn man Wasser auf die Masse giefst, so riecht sie einen Augen-

blick nach Phosphorwasserstoffgas. Man erhält eine gelbe Auflösung und ein reichliches weifsgelbes Pulver bleibt ungelöst. Wenn diese Auflösung sogleich abfiltrirt und mit Salzsäure übersättigt wird, so entwickeln sich Kohlensäure und Schwefelwasserstoff, und man erhält einen eben nicht bedeutenden Niederschlag, welcher Schwefelphosphor ($\overset{'''}{P}$) ist. Aus dem Ungelösten zieht ätzendes Ammoniak noch eine Portion Schwefelphosphor ($\overset{''''}{P}$) aus, und es hinterläfst ein Gemenge von Unterschwefelphosphor in beiden isomeren Modificationen, auf welches frisches Ammoniak nur schwach einwirkt. Die Lösung schmeckt, vor der Sättigung mit Säure, scharf alkalisch und schwach hepatisch. Es sieht aus, wie wenn die Kohlensäure des Bicarbonats beim Zutritt des Wassers einen Theil des Schwefelphosphors ($\overset{'''}{P}$) abgeschieden hätte.

Wenn man dagegen die Hitze so verstärkt, dafs die Masse durch und durch roth wird, und sie so lange unterhält, dafs aller Unterschwefelphosphor in der flüssigen Modification abgedunstet ist, so mufs man die Masse, ehe sie an die Luft kommt, befeuchten, weil sie sonst Feuer fängt. Die Lösung in Wasser wird dann ölbraun, und giebt, bei Uebersättigung mit Säure, sehr reichlich Schwefelphosphor ($\overset{'''}{P}$), aber dieser ist dunkel gefärbt, und giebt beim Trocknen eine braune Masse, die mit einem humusartigen Stoff gemengt ist. In dem Augenblick, wo die Masse feucht wird, riecht sie immer nach Phosphorwasserstoffgas. Die Masse, die nach dem Auswaschen des Salzes übrig bleibt, hat eine schön mennigrothe Farbe, und ist, nach einer damit angestellten Analyse, ein Gemenge von $\overset{}{P}^2 S + \overset{}{P}S$ und $\overset{}{P}S$, welches bei verschiedenen Operationen verschieden tief roth und ungleich eingemengt erhalten wird. Wenn man beim Abtreiben des flüssigen Unterschwefelphosphors, was bei dieser gelinden Hitze sehr langsam vor sich geht und mehre Stunden Zeit erfordert, die Hitze zu sehr erhöht, so sieht

man die zuvor schön rothe Farbe minder rein werden und in's Bräunliche übergehen. Wenn nach beendeter Operation Wasser auf die Masse kommt, so wird sie braun und giebt eine schwarzbraune Flüssigkeit, welche, auf ein Filtrum gebracht, das Papier durch und durch schwarz färbt, und, durchgegangen, je nach der Hitze, dunkel ölbraun bis fast schwarz und in dünnen Schichten weinroth ist. Salzsäure bewirkt darin einen Niederschlag, welcher, auf ein Filtrum gesammelt, schwarzbraun ist und den humusartigen Stoffen gleicht, welche bei Zerstörung vieler organischer Körper erhalten werden. In meinen Versuchen geschah diefs besonders bei einer Temperatur, die desto niedriger lag, je vollständiger das kohlensaure Natron zu Anfange der Operation von Feuchtigkeit befreit worden war.

Die filtrirte, mit Säure gefällte Flüssigkeit ist gelbbraun, und läfst mehr humusähnlichen Stoff fallen, wenn darin Salmiak aufgelöst wird. Dieser Stoff ist heller braun.

Wenn man den schwarzen Niederschlag auf einem Filtrum auswäscht und sodann noch feucht mit ätzendem Ammoniak behandelt, so geht eine braungelbe Flüssigkeit durch, und auf dem Filtrum bleibt ein rufsschwarzer Stoff zurück, der mit Ammoniak gewaschen werden kann. Dunstet man die Ammoniaklösung im Wasserbade zur Trockne ein, so hinterläfst sie eine in Wasser nicht lösliche Masse, die Ammoniak enthält, und die im Ansehen und im übrigen Verhalten dem doppelt huminsauren Ammoniak gleicht. Sie löst sich leicht wieder in Ammoniak, mit Hinterlassung von Etwas des Folgenden, welches durch Eintrocknen darin unlöslich geworden ist.

Der schwarze, in Ammoniak unlösliche Stoff löst sich in ätzendem Kali mit so tief weinrother Farbe, dafs sie nur durchscheinend ist; durch Essigsäure wird er in schwarzen Flocken daraus gefällt, welche im durchscheinenden Lichte röthlich sind. Nach dem Trocknen ist er

schwarz und undurchsichtig. Ich habe diese Körper nicht in hinreichender Menge dargestellt, um sie einer näheren chemischen Untersuchung unterwerfen zu können. Beide röthen das Lackmuspapier. Der erstere enthält als mechanische Einmengung Schwefelphosphor ($\overset{'''}{P}$), aber der letztere enthält sowohl Schwefel als Phosphor. Er wird äufserst träge von Königswasser gelöst, und kann lange damit gekocht werden, ohne dafs mehr als ein geringer Theil gelöst wird; in dem Aufgelösten findet man Schwefelsäure und Phosphorsäure.

Wenn bei dem zuvor angegebenen Versuch die Hitze bis zum Glühen getrieben wird, so verschwindet die rothe Farbe, flüssiger Schwefelphosphor destillirt über und eine schwarze Masse bleibt zurück, die sich nicht mehr entzündet, wenn sie an die Luft kommt. Wasser zieht daraus Natronhepar und phosphorsaures Natron aus, dabei eine schwarze Masse ungelöst lassend, aus welcher das Waschwasser eine geringe Portion von dem letzt erwähnten schwarzen Stoff, vereinigt mit Alkali, auszieht. Dieser schwarze Stoff sieht nach dem Trocknen wie Kohle aus. Vor dem Löthrohr erhitzt, brennt er einen Augenblick mit schwarzer Phosphorflamme, und schmilzt endlich zu einer klaren Perle, welche nach dem Erkalten klar bleibt, und leicht als das gewöhnliche Reagenz für Löthrohrversuche, nämlich als saures phosphorsaures Natron erkannt werden kann. Klar ist also, dafs die kohlige Masse eine Einmengung von sogenanntem metaphosphorsaurem Natron enthält, welches nicht sogleich in kaltem Wasser gelöst wird. Ich kochte deshalb die schwarze Masse mit Wasser, zu dem ab und zu etwas Ammoniak gesetzt ward; dadurch wurde es allmälig aufgelöst, mit Zurücklassung eines leichten schwarzen Pulvers, welches auf ein Filtrum gebracht, ausgewaschen und nach dem Trocknen in einem durch Kalkwasser geleiteten Strom Sauerstoffgas verbrannt wurde. Die Verbrennung war nicht besonders lebhaft, und hinterliefs ein geringes schwar-

zes Skelett von Kohle, eingeschlossen in einen kleinen Hinterhalt von saurem phosphorsaurem Natron und etwas Phosphorsäure, welche sich leichter als das Salz in Wasser auflöste. Das Kalkwasser fällte reichlich kohlensauren Kalk, wurde aber unter der Operation gelbbraun, gleichsam wie wenn die schwarze Masse sich mit dem Gase verflüchtigt und sich im Kalkwasser gelöst hatte. Nach ein Paar Stunden war das Kalkwasser wieder farblos und hatte körnigen kohlensauren Kalk abgesetzt. Das Klare wurde abgegossen, der kohlensaure Kalk löste sich mit Brausen in Salzsäure, die Lösung wurde zur Verjagung der Kohlensäure gekocht und sodann mit ätzendem Ammoniak gesättigt, worauf etwas phosphorsaurer Kalk in der gewöhnlichen Form der Knochenerde gefällt wurde.

Die Erklärung hievon scheint die zu seyn, dafs der Schwefelphosphor bei einer gewissen, nicht besonders hohen Temperatur, in solcher Weise auf das bis dahin unzersetzte kohlensaure Natron einwirkt, dafs die Kohlensäure reducirt, und doppelt phosphorsaures Natron nebst Schwefelnatrium im Maximo gebildet wird, wobei das erstere, wenn kein Wasser zugegen ist, in sogenanntes metaphosphorsaures Natron übergeht. Die Kohle dagegen verbindet sich mit einer Portion Phosphor, und wenn die Hitze nicht hoch steigt, hält sie viel Phosphor, welcher bei seiner Einwirkung auf das Lösungswasser eine Säure des Phosphors hervorbringt, wobei die Kohle den Wasserstoff und Wasser aufnimmt, und sich in einen humusartigen Körper verwandelt, welcher etwas Schwefelnatrium zersetzt und sich in der Flüssigkeit löst. Stieg die Hitze höher, so hält die Kohle noch weniger Phosphor und die dann entstehende Verbindung ist folglich viel reicher an Kohle. Es ist also sehr leicht, es so einzurichten, dafs man nur die erste erhält, und mit einer etwas höheren Temperatur kann man leicht hauptsächlich die dunkelste der hier beschriebenen in Alkali löslichen Verbindungen erhalten.

Phosphorschwefel (*Fosforsvafla*, PS^5). Dieser zuvor unbekannte Körper entsteht nicht unmittelbar aus Phosphor und Schwefel bei einer Temperatur unter +100° C. Wir haben gesehen, daſs dann der Phosphor mit mehr Schwefel, als zur Bildung von PS^3 erfordert wird, ein krystallisirtes Supersulfuret giebt. Wenn sie dagegen bei einer etwas höheren Temperatur vereinigt werden, so geschieht es mit einem Feuerphänomen, welches freilich nicht so intensiv ist als das, wenn ein Aequivalent Phosphor sich mit 5 Atomen Sauerstoff verbindet, das aber doch, wenn im Vereinigungsaugenblick beide zusammenschmelzen, eine höchst gewaltsame Explosion veranlaſst, die nicht nur durch das Zerspringen des Gefäſses, sondern auch durch das herumgeschleuderte Feuer gefährlich ist, so daſs der Experimentator sowohl Wunden als Brandschäden zu befürchten hat. Ich bin zwei solchen Explosionen ohne sonderlichen Schaden entgangen, um so glücklicher, als ich bei keiner die Gefahr ahnete, und folglich keine Vorsicht getroffen hatte, mich dagegen zu schützen.

In eine kleine Retorte, die vor der Lampe zufällig aus einem ganz dicken und weitem Glasrohr geblasen war, legte ich Phosphor und Schwefel, im Verhältniſs von 1 Aequivalent des ersteren auf 5 Atome des letzteren. Die Retorte wurde mittelst Kautschuckröhren in Verbindung gesetzt mit einer Röhrenleitung von der Luftpumpe her und die Luft bis auf $\frac{1}{8}$ Zoll Druck ausgepumpt. Die Vorrichtung hielt vollkommen dicht. Ich hielt nun eine einfache Weingeistlampe unter die Kugel. Phosphor und Schwefel, die in Stücken eingelegt waren, begannen sich zu verbinden, wobei ein bleicher Schein sich über den geschmolzenen Theil ausbreitete. Die Lampenflamme war wenig bedeutend, und wurde mitunter fortgezogen, um die Masse nicht zu hastig zu erhitzen. Nun wurde sie wieder hingesetzt, und einige Augenblicke darauf durchfuhr den Apparat ein blendender Blitz und

mit einem Knall, wie ein Pistolenschufs, schofs eine Feuersäule heraus, die erst in die Höhe ging, dann aber niederfiel und rasch ausbrannte. Zu meinem Glück hielt die dicke Retorte, und die Kautschuckröhre öffnete sich, der Masse Ausflufs gebend.

Meine Verwunderung über dieses Phänomen war grofs, da ich dessen Natur noch nicht verstand, und es mir unerwartet kam, weil ich bei Temperaturen unter 100° vielfältig Phosphor und Schwefel zusammengeschmolzen hatte, ohne dabei die geringste Spur von Gefahr zu bemerken, um so mehr, da ich noch der älteren Meinung war, dafs die Ursache der beobachteten Explosionen in einer augenblicklichen Zersetzung von Feuchtigkeit liege, und ich diese doch sorgfältig entfernt hatte.

Der Retortenhals und das Ende der Röhrenleitung gegen den Hahn der Luftpumpe hin, waren hernach inwendig bekleidet mit einer dünnen, blafsgelben, durchscheinenden Haut, welche aus dem condensirten Product dieser gewaltsamen Vereinigung bestand. Es war Schwefelphosphor, PS^5, und liefs sich von einer Stelle zur andern sublimiren, wenn die Luft abgehalten wurde. An offner Luft brannte es mit schwacher weifser Flamme und starkem weifsen Rauch, und nach ein Paar Tagen, da die Röhre offen gelegen hatte, war sie undurchsichtig, konnte mit Wasser ausgewaschen werden, und das Meiste war in Phosphorsäure und Schwefelsäure verwandelt.

Ich machte mir nun die Vorstellung, dafs wenn der Phosphor zuvor mit einer Portion Schwefel vereinigt wäre, und man ihn bei gelinder Hitze auf ein Gemenge von kohlensaurem Natron und Schwefel in richtig abgewogenem Verhältnifs einwirken liefse, Schwefelphosphor, PS^5, ohne gewaltsame Feuer-Erscheinung gebildet werden und überdiefs mit Schwefelnatrium vereinigt bleiben würde. Ich vermengte deshalb 8 Grm. frisch geglühtes kohlensaures Natron mit eben so viel reinem Schwefel, brachte das Gemenge in eine kleine starke Retorte und übergofs

es mit 10 Grm. flüssigen Unterschwefelphosphor; den Hals der Retorte legte ich in eine Sandkapelle, gebildet aus einem alten, schadhaften Platintiegel, und erhitzte sie ganz vorsichtig über einer Weingeistlampe mit cylindrischem Docht. Es dauerte sehr lange bis zu einer sichtbaren Wirkung. Ich mufs hinzusetzen, dafs der Unterschwefelphosphor nicht unter Wasser zusammengeschmolzen und deshalb ganz wasserfrei war. In einem Augenblick explodirte der Apparat mit Gewalt. Der Knall davon beraubte mich mehre Minuten lang des Gehörs. Ich war indefs nur unbedeutend davon getroffen worden, aber meine Augengläser waren, als ich zur Besinnung kam, undurchsichtig und mit einer Salzmasse bekleidet, welche mir zu einer näheren Untersuchung Anlafs gab. Von der Retorte und deren Hals fand ich keine Glasscherben weiter als einige Splitter am Boden im Tiegel; dieser Boden war aufgesprengt und der Tiegel fand sich dreikantig durch die Einklemmung in den Triangel, auf welchem er gestanden hatte. Auf den Glasstücken im Tiegel war keine Masse zurückgeblieben. Das von den Augengläsern Abgespülte enthielt Natronhepar nebst phosphorsaurem Natron, und hinterliefs bei Auflösung dieselbe phosphorhaltige Kohle ungelöst, welche ich zuvor beschrieben.

Ich versuchte nun eine concentrirte Lösung von Schwefelkalium, erhalten durch Glühen von schwefelsaurem Kali mit Kohlenpulver, zu behandeln mit Schwefelphosphor, der aus P + 5 S zusammengeschmolzen war, und ein krystallisirtes Magma von Supersulfür und Unterschwefelphosphor darstellte. Er wurde in der Kälte sehr träge angegriffen, so dafs noch nach 24 Stunden das Volum des Ungelösten wenig verringert zu seyn schien. Ich stellte ihn nun in gelinde Wärme, und als er etwa 40° C. erlangt, schüttelte ich ihn eine Weile; dabei löste er sich ganz stark mit Absetzung feiner Salzkrystalle, und als nur noch eine ganz kleine Perle vom flüssigem Un-

terschwefelphosphor übrig war, stellte ich ihn wieder in die Wärme, welche nun bis etwa 47° C. gestiegen war. Zu meiner Verwunderung hatte sich nach einer Viertelstunde ein flüssiger Körper abgesetzt, welcher nach dem Erkalten gestand und wasserfreier Phosphor war. Aus der abgegossenen Flüssigkeit fällten Säuren Schwefel, der nur eine ganz geringe Spur von Phosphor enthielt. Welche Phosphorverbindung auch in dem Aufgelösten enthalten seyn mochte, so zeigte doch der Erfolg, dafs das überschüssige Schwefelkalium sich auf Kosten desselben in ein Multisulfür verwandelte und Phosphor zwischen 40° und 47° niederschlug. Obwohl hieraus also hervorgeht, dafs auf diese Weise unter +40° ein Schwefelsalz von Phosphor mit Schwefelkalium zur Basis erhalten werden kann, so wiederholte ich doch den Versuch nicht, weil das Schwefelkalium, auf diese Weise erhalten, immer mehr oder weniger mit Bisulfuret verunreinigt ist, und sich also die Schweflungsstufe des Phosphors in der Lösung nicht mit Sicherheit ermitteln läfst.

Ich versuchte nun die Methode, welche Serullas zur Bereitung von Schwefelphosphor ($\overset{\prime\prime\prime}{P}$) angegeben hat, und liefs wasserfreies Chlorwasserstoffgas (*fosforsvafla*) über Phosphorsuperchlorid streichen. Dabei entwickelte sich Salzsäuregas, und das Superchlorid, welches in einem krystallisirten Ueberzug die Innenseite des Gefäfses bekleidete, schmolz allmälig zu einer farblosen Flüssigkeit, und verflüchtigte sich dann gröfstentheils mit dem Salzsäuregase, welches angezündet werden konnte, und mit weifsgelber Flamme und dickem Rauch verbrannte. Es wurde kein Schwefelphosphor (PS^5) abgeschieden. Was diese Flüssigkeit eigentlich sey, habe ich nicht näher untersucht, da es aufser dem Zweck der Untersuchungen zu liegen schien, die mich jetzt beschäftigten. Sie ist übrigens vor mir von Serullas dargestellt [1]), der sie auch ana-

1) *Annal. de chim. et de phys. T. XLII p.* 25.

analysirt und aus $P + 2S + 6Cl$ zusammengesetzt gefunden hat, entsprechend $PCl + 2SCl$. Aufgelöst in Alkohol und gemengt mit einer ammoniakalischen Lösung eines Kupfersalzes, giebt sie $2NH^4 + \dddot{P}$ und $\acute{Cu}^4\acute{P}$, welches mit brauner Farbe niederfällt.

Ich mengte nun rothen Schwefelphosphor, wie er durch Erhitzung von kohlensaurem Natron mit einem Ueberschufs von Unterschwefelphosphor erhalten wird, mit Schwefel in dem Verhältnifs, wie wenn der rothe Schwefelphosphor PS wäre, legte ihn in eine kleine Retorte mit lose zugepfropftem Hals und erhitzte diese im Sandbad über der Weingeistlampe. Hier stellte sich anfangs dasselbe Phänomen der heftigen Einwirkung ein, wobei ein Theil der Masse auf einmal in den Hals aufstieg, doch ohne grofse Gewalt, so dafs der Versuch ohne alle Gefahr war. Als die Sandkapelle am Boden glühte, liefs ich die Masse erkalten. Im Halse der Retorte, nahe der Biegung, fand ich eine blafs citronengelbe Masse, und in dem aufsteigenden Theil des Halses Krystalle, die indefs nicht höher gingen als der Sand reichte. Auf dem Boden der Retorte lag eine schwärzliche Masse, welche auf der Oberfläche krystallinisch war. Sie wurde in eine andere kleine Retorte gelegt und über einer freien Flamme sublimirt, wobei sie eine gelbliche Flüssigkeit gab, die bei langsamer Erkaltung bedeutend ausbleichte, und durch und durch krystallisirte. Gröfsere Tropfen, die für sich standen, füllten sich, ehe sie erstarrten, mit Krystallen. Auf dem Boden blieb eine geringe schwarze Masse zurück. Bei Untersuchung der Producte dieser Operation fand sich in dem Retortenhalse eine sublimirte gelbe Masse, die nicht krystallisirt war und einen verhältnifsmäfsig kleinen Theil der angewandten Masse ausmachte. Sie war Schwefelphosphor (P'''), entstanden dadurch, dafs der angewandte rothe Phosphor ein wenig von der Verbindung $P^2S + PS$ enthielt,

und folglich der Schwefel unzureichend war, Schwefelphosphor (PS^5) mit allem zusammen zu geben. Das krystallisirte Blafsgelbe, was die Hauptmasse ausmachte, war Schwefelphosphor (PS^5) und der schwarze Rückstand Phosphorkohle, der bei Ausziehung des Salzes mit Wasser in dem rothen Phosphor zurückgeblieben war.

Der Schwefelphosphor (PS^5) wird auch erhalten, wenn man unterphosphorschweflige Salze mit der Quantität Schwefel mengt, die zur genauen Verwandlung derselben in phosphorgeschwefelte erforderlich ist, und die man sodann in einer nicht sauerstoffhaltigen Gasart gelinde erhitzt; dabei sublimirt die eine Hälfte des Schwefelphosphors (PS^5) und die andere bleibt in Verbindung mit der Schwefelbasis. Vom Mangansalz erhält man nahe genau die ganze Quantität. Ich habe ihn dabei, wenn die Hitze ganz gelinde war und der Versuch also lange dauerte, in ganz regelmäfsigen glänzenden Krystallen erhalten.

Der Schwefelphosphor (PS^5) hat eine blafsgelbe Farbe, fast genau wie der PS^3, aber verschieden von der des Schwefels. Im krystallinischen Zustand ist er undurchsichtig, in feinen Krystallen aber durchsichtig und fast farblos. Krystallinische Blätter sind nach einer gewissen Richtung gestreift. Er ist schwerer schmelzbar als der Schwefel und hat einen weit höheren Siedpunkt als dieser. Im geschmolzenen Zustand hat er dieselbe Farbe wie der Schwefel über $+260^\circ$ C. Sein Gas ist gelb wie Schwefelgas. Gelinde erhitzt, entzündet er sich und brennt mit weifser Flamme, welche nicht stark leuchtet, aber einen dicken weifsen Rauch giebt. An offner Luft wird er sauer und feucht, verliert bei der mindesten Berührung seinen Zusammenhang, und hat sich in eine Masse, durchtränkt von flüssiger Phosphorsäure, verwandelt.

Er löst sich in ätzenden Alkalien ganz leicht, selbst in ätzendem Ammoniak. Der krystallisirte löst sich nicht so stark als der geschmolzene und rasch erkaltete, wel-

cher sich in ätzendem Ammoniak löst wie ein zerfliefsliches Salz in Wasser. In Pulverform lösen beide sich fast augenblicklich. Von kohlensaurem Kali oder Natron wird er langsam, ohne Gasentwicklung, gelöst, während sich Schwefel in Flocken abscheidet. Bei etwa 60° bis 70° C. löst er sich vollkommen klar, unter Entwicklung von ganz geruchloser Kohlensäure. Beim Kochen entwickelt sich zugleich Schwefelwasserstoff, durch Oxydation des Phosphors auf Kosten des Wassers.

In diesen Lösungen bewirken Säuren einen Niederschlag von weifser Farbe wie Schwefel, der aber nicht schwer zu Boden fällt wie Schwefel gewöhnlich aus Hepar, sondern lange in der Flüssigkeit schwebt und sich sodann in weifsen zusammenhängenden Schuppen sammelt, die nicht gelb werden wie der PS^3. Ausgewaschen enthält er kaum noch etwas Phosphor, wenigstens wenn der Versuch im Kleinen geschieht. Es sieht aus wie wenn der Schwefelphosphor (PS^5) im Fällungsaugenblick das Wasser zersetze, weil dabei die Entwicklung von Schwefelwasserstoff ganz stark ist, und Phosphorsäure, Schwefelwasserstoff und Schwefel nebst einer geringen Spur von unzersetztem PS^5 abgeschieden werden.

Phosphorgeschwefelte Salze. Die Leichtigkeit, mit welcher der Schwefelphosphor (PS^5) auf nassem Wege zersetzt wird, erklärt die Schwierigkeiten, welche sich in vorstehenden Versuchen gezeigt, ihn in wäfsrigen Lösungen hervorzubringen. Wenn man Schwefelphosphor (PS^5) direct in ätzendem Alkali löst, so wird er zersetzt, und man erhält eine tiefgelbe Lösung, die nicht Schwefelphosphor (PS^5), sondern Phosphorsäure enthält. Die Verhältnisse zwischen Phosphor und Schwefel sind solche, dafs man eine farblose Lösung von z. B. $\dot{K}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}+5\acute{K}$ erhalten müfste; diefs ist aber nicht der Fall, vielmehr erhält man in der Lösung ein Multisulfür von Kalium. Wahrscheinlich bildet sich in diesem Falle bei gewöhn-

licher Temperatur der Luft nicht die höchste Säure des Phosphors, und folglich wirkt dabei ein Theil des Schwefels als freier Schwefel; man sieht diefs am besten daraus, dafs sowohl der PS^3 als der PS^5 in kaltem kohlensaurem Alkali unter Absetzung von Schwefel gelöst wird, was nicht möglich wäre, wenn sich der Phosphor proportional der Schweflung oxydirte. Es entsteht also vermuthlich unterphosphorige Säure (*unterfosforsvafligbet*). Ich habe dieses nicht untersucht. Wenn sich Schwefelphosphor (PS^5) in der Wärme in kohlensaurem Alkali, unter Entwicklung von Kohlensäure, löst, so erhält man eine so blafsgelbe Lösung, dafs es scheint, sie enthalte entweder $\overset{\cdot\prime}{K}{}^2\overset{\prime\prime\prime}{P}$ oder $\dot{K}{}^2\overset{:\cdot:}{P}+5\overset{\prime}{K}$ oder auch ein Gemenge von phosphorsaurem Kali mit $\overset{\prime}{K}$ und $\overset{\prime}{K}\overset{\prime}{H}$; aber auch diese giebt mit Säuren den leichten weifsen Niederschlag und sie enthält also gleichfalls ein Multisulfuret, sofern nicht der Phosphor im PS^5 erst im Fällungsaugenblick sich auf Kosten des Wassers oxydirt, und Schwefelwasserstoff nebst einem Schwefelniederschlag giebt. Der Vorgang bei dieser Gelegenheit verdient näher untersucht zu werden.

H. Rose hat auf trocknem Wege ein Gemenge von phosphorschwefligem und phosphorgeschwefeltem Schwefelkalium dargestellt, als er über K^2S^7, erhalten durch Glühen von schwefelsaurem Kali in einem Strom von Schwefelwasserstoff, trocknes Phosphorwasserstoffgas in höherer Temperatur hinwegleitete, wobei Schwefelwasserstoff entwickelt wurde, bis eine weifse Masse zurückblieb [1]). Dazu bedurfte es eines 5- bis 6stündigen Glühens. Dieses farblose Salz löste sich in Wasser unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff, welcher in der Wärme gasförmig fortging, und die Lösung zeigte mit Barytsalz einen Gehalt von phosphorsaurem Alkali. Diefs zeigt also, dafs wenn auch phosphorgeschwefeltes Schwe-

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XXIV S. 313.

felkalium bestehen kann, so lange kein Wasser zugegen ist, es doch nicht in aufgelöster Form existirt, weil der Phosphor sich auf Kosten des Wassers oxydirt.

Phosphorgeschwefeltes Schwefelkupfer. Wenn $\overset{\prime}{\mathrm{Cu}}\overset{\prime}{\mathrm{P}}$ mit 4 Atomgewichten Schwefel gemengt und gelinde erhitzt wird, so verwandelt es sich in $\overset{\prime}{\mathrm{Cu}}{}^2\overset{\prime\prime\prime\prime\prime}{\mathrm{P}}$; allein es ist schwer die Hitze so zu regeln, dafs nur die neutrale Verbindung zurückbleibt. Mehr als die Hälfte des $\mathrm{P}S^5$ wird ausgetrieben und es bleibt ein basisches Salz zurück. Diese Verbindung ist blafsgelb, und behält diese Farbe auch, wenn so viel $\mathrm{P}S^5$ fortgeht, dafs sie aus $\overset{\prime}{\mathrm{Cu}}{}^2\overset{\prime\prime\prime\prime\prime}{\mathrm{P}}+6\overset{\prime}{\mathrm{Cu}}$ besteht. Eine solche gelbe Verbindung wurde zerlegt und zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.	At.	Berechnet
Kupfer	52,049	8	51,281
Schwefel	40,683	13	42,364
Phosphor	7,268	2	6,355.

Phosphorgeschwefeltes Schwefelsilber wird auf gleiche Weise aus $\overset{\prime}{\mathrm{Ag}}\overset{\prime}{\mathrm{P}}$ erhalten. Die Hälfte des $\mathrm{P}S^5$ verfliegt und das Salz schmilzt. Nach dem Erkalten ist die Masse pommeranzengelb, mit einem starken Stich in's Brandgelbe, nicht krystallinisch im Bruch, und ein schön tief gelbes Pulver gebend. Giebt bei trockner Destillation Schwefel und $\overset{\prime}{\mathrm{Ag}}{}^2\overset{\prime}{\mathrm{P}}$.

Phosphorgeschwefeltes Schwefelquecksilber erhält man, wenn $\overset{\prime}{\mathrm{Hg}}\overset{\prime}{\mathrm{P}}$ in einem Destillationsgefäfs bis zum Sublimiren erhitzt wird, stärker als es zur Hervorbringung des phosphorschwefligen Salzes bedarf. Dabei wird Quecksilber reducirt und verflüchtigt, bis ganz vorn in den Retortenhals, der zu diesem Zweck dem Sandbade so nahe liegen mufs als es angeht; sodann sublimirt sich das phosphorgeschwefelte Salz ganz und gar in einer

gelbweifsen, durch und durch krystallisirten Masse, von welcher die in den Retortenhals hineinragenden Krystalle feine, durchsichtige, stark glänzende Nadeln von äufserst blafsgelber Farbe ausmachen. Das Salz giebt ein sehr blafsgelbes Pulver.

Wenn man bei Bereitung dieses Salzes die Temperatur so niedrig läfst und so lange fortsetzt, dafs man das weifse oder schwach in's Gelbe fallende phosphorschweflige Salz erhält, nimmt dieses heraus, trennt es von dem sublimirten Quecksilber und erhitzt es alsdann zur Sublimation für sich, so bekommt man erst phosphorgeschwefeltes Schwefelquecksilber sublimirt und zuletzt bleibt eine in der Hitze dunkle Masse zurück, die bei stärkerer Hitze vollkommen sublimirt. Das Sublimat bildet schöne rothe glänzende Krystalle, welche man für Zinnober halten könnte, welche aber heller roth sind, und ein nicht rothes, sondern brandgelbes Pulver liefern. $2\overset{\prime}{Hg}{}^{2}\overset{\prime\prime\prime}{P}$ zerfällt nämlich hiebei in $\overset{\prime}{Hg}{}^{2}\overset{\prime\prime\prime\prime\prime}{P}$ und $\overset{\prime}{Hg}{}^{2}\overset{\prime}{P}$, wovon das letztere weniger flüchtig ist und bei Sublimation sich nicht zersetzt.

Auch bei der hastigeren Zersetzung von $\overset{\prime}{Hg}\overset{\prime}{P}$ durch Wärme erhält man eine geringe Quantität von dem basischen unterphosphorschwefligen Schwefelquecksilber sublimirt an der zuletzt angesetzten Oberfläche des phosphorgeschwefelten, aber die Menge desselben ist dann ganz unbedeutend.

Mit Schwefeleisen habe ich den Schwefelphosphor (PS^{5}) nicht verbinden können.

Alle diese Verbindungen zersetzen sich mehr oder weniger langsam an feuchter Luft durch Oxydation des Phosphors, und wenn man dann das Gefäfs öffnet, worin sie aufbewahrt werden, erkennt man gewöhnlich einen schwachen Geruch von Schwefelwasserstoff, gebildet auf Kosten der eingedrungenen Feuchtigkeit der Luft. Die Gegenwart des Wassers trägt, neben der Luft, also im-

mer zu ihrer Zersetzung bei, vor welcher sie nur in hermetisch verschlossenen Gefäfsen geschützt werden können, wenn es sich um längere Aufbewahrung derselben handelt. Erhitzt an offner Luft, brennen sie mit deutlicher Phosphorflamme und mit Rauch von Phosphorsäure. Destillirt bei Glühhitze, hinterlassen sie denselben Rückstand wie die phosphorschwefligen Salze. Eigenthümlich ist es hiebei, dafs Schwefelmangan, Schwefelzink und Schwefeleisen, ungeachtet sie elektropositiver als die Schwefelverbindungen von Kupfer, Silber und Quecksilber sind, eine so geringe Verwandtschaft zum Schwefelphosphor (PS^5) haben, dafs sie ihn in einer Temperatur ausgeben, in welcher die letzteren mit ihm verbunden bleiben. Dasselbe scheint aber mit allen den Säuren entsprechenden Schwefelverbindungen (*Svaflor*) der Fall zu seyn.

Die hier angeführten Versuche beweisen also, dafs der Phosphor Verbindungen mit dem Schwefel giebt, die seinen Verbindungen mit Sauerstoff entsprechen, dafs die mit 3 und mit 5 At. Schwefel nicht anders als in höherer Temperatur gebildet werden können, wobei durch die Vereinigung eine Wärme-Entwicklung stattfindet, kurz, ein Verbrennungsphänomen, welches mit dem Phosphor in seinem gewöhnlichen allotropischen Zustand äufserst heftig ist und eine gewaltsame Explosion veranlafst, welche aber mit dem in der rothen Modification so schwach ist, dafs er ohne Gefahr in locker verschlossenem Gefäfs verbunden werden kann, und endlich, dafs die Schweflungsstufen des Phosphors Schwefelbasen ganz in denselben Verhältnissen binden wie die Oxydationsstufen desselben Sauerstoffbasen.

Wenn den hier mitgetheilten Analysen derjenige Grad von Uebereinstimmung mit den Formeln abgeht, welchen man wünschen könnte, so rührt diefs von der aufserordentlichen Schwierigkeit her, die Präparate auf den bestimmten Verbindungspunkten hervorzubringen.

V. *Ueber die Bereitung der Chromsäure; von Prof. A. Schrötter.*

Bekanntlich hat Fritzsche gezeigt, dafs Chromsäure erhalten werden kann, wenn man zu einer warmen concentrirten Auflösung von saurem chromsauren Kali nach und nach eine hinreichende Menge concentrirter Schwefelsäure hinzufügt. Die so bereitete, auf Ziegelsteinen getrocknete Säure ist aber, wie Fritzsche selbst angiebt, mit 8,62 Proc. mechanisch anhängender Schwefelsäure (?) und etwas saurem schwefelsauren Kali verunreinigt. Warington hat dieses Verfahren in etwas abgeändert, indem derselbe zu 100 Volumen einer kaltgesättigten Auflösung von saurem chromsauren Kali 120 bis 150 Vol. concentrirter reiner Schwefelsäure hinzufügte, wo sich dann beim Erkalten ebenfalls die Chromsäure, wie bei Fritzsche's Methode, abscheidet. Ich habe mich überzeugt, dafs auch die so erhaltene Chromsäure noch ziemlich unrein ist; denn eine Analyse derselben gab:

Chromsäure	92,128
Schwefelsäure	0,708
Kali	6,770
	99,606.

Da das Kali theils an die Schwefelsäure, theils an die Chromsäure gebunden ist, so enthält die so bereitete Chromsäure eigentlich nur ungefähr 80 Proc. freie Säure.

Fritzsche hat ferner noch durch Zerlegung des chromsauren Bleioxyds mittelst Schwefelsäure Chromsäure erhalten, und überhaupt nachgewiesen, dafs die carmoisinrothen Krystalle, wenn auch mit Schwefelsäure verunreinigt, doch keineswegs eine chemische Verbindung

beider Säuren sind. Wenn diefs noch eines Beweises bedürfte, so wäre er durch die obige Analyse der nach Warington's Methode bereiteten Chromsäure auf das Unwiderleglichste geführt.

Da ich mich überzeugt habe, dafs man durch die Zerlegung des chromsauren Bleioxyds mittelst Schwefelsäure auf eine ganz einfache und sehr vortheilhafte Weise eine sehr reine Chromsäure erhalten kann, so erlaube ich mir die näheren Umstände, unter welchen diefs der Fall ist, hier anzugeben, was ich um so eher thun zu dürfen glaube, als diese bisher ganz unbeachtet geblieben sind, und die Chromsäure der Leichtigkeit wegen, womit sie einen Theil ihres Sauerstoffs an andere Körper abgiebt, immer mehr sowohl die Aufmerksamkeit der Chemiker als der Physiker auf sich zieht.

Uebergiefst man chromsaures Bleioxyd mit concentrirter Schwefelsäure, und zwar mit so viel, dafs auf einen Theil des trocknen Salzes 2 Th. Säure kommen, und läfst den so gebildeten dünnen Brei einige Zeit, etwa 12 Stunden, stehen, so ist die Zerlegung des chromsauren Bleioxyds vollständig erfolgt; bei gelinder Erwärmung der Masse ist diefs noch früher der Fall. Uebergiefst man dann den Brei mit Wasser, so scheidet sich das gebildete schwefelsaure Bleioxyd als vollkommen weifses Pulver ab, und kann leicht von der rothen Flüssigkeit, welche nun ein Gemenge von Chromsäure und Schwefelsäure ist, getrennt werden. Bei einiger Verdünnung kann diese Flüssigkeit, ohne dafs man eine Zersetzung derselben zu befürchten hat, filtrirt werden, was aber der Leichtigkeit wegen, mit welcher sich das schwefelsaure Bleioxyd absetzt, zu thun nicht nothwendig ist. Die klare rothe Flüssigkeit wird nun abgedampft, was am besten, um allen Staub abzuhalten, in einer Retorte geschieht. Man erhält die Flüssigkeit im Kochen, bis sie zu stofsen anfängt, und läfst sie dann erkalten, wobei sich ein grofser Theil der Chromsäure in den schön-

sten karmoisinrothen Krystallen abscheidet. Beim weiteren Abdampfen derselben und abermaligen Erkalten erhält man noch, aber bedeutend weniger, Chromsäre als das erste Mal. Hat aber die Flüssigkeit eine gewisse Concentration erreicht, nämlich ungefähr eine Dichte von 1,55, so scheidet sich fast alle Chromsäure aus. Es fand sich, dafs 100 Th. dieser grünlich aussehenden Flüssigkeit nur 4,5 Th. Chromoxyd gaben, welches gröfstentheils als Säure darin vorhanden war, von der sich bei längerem ruhigen Stehen in einem geschlossenen Gefäfse noch der gröfste Theil an den Wänden desselben in schönen rothen Krystallen absetzte. Spätere Versuche haben ferner gezeigt, dafs bei Anwendung einer reinen, von Chlorverbindungen freien Schwefelsäure nur eine höchst unbedeutende Menge Chromsäure zu Oxyd reducirt wird.

Die auf diese Weise bereitete Säure enthält, nachdem sie auf Thonplatten getrocknet wurde, aufser 1,2 Proc. Schwefelsäure, keine andere Verunreinigung, ist also reiner als die auf irgend eine andere Art dargestellte. Es ist mir bisher nicht gelungen, ihr diesen geringen Gehalt von Schwefelsäure zu entziehen, obwohl ich sowohl mit chromsaurem Bleioxyd als mit chromsaurem Baryt mannichfaltige Versuche hierüber angestellt habe. Wenn man das chromsaure Bleioxyd, bevor es mit concentrirter Schwefelsäure behandelt wird, mit so viel Wasser übergiefst, dafs dasselbe einen dünnen Brei bildet, so findet nur eine theilweise Zerlegung desselben statt, man mag auch noch so viel Schwefelsäure hinzusetzen. Bei 1 At. dieser Säure auf 1 At. Bleisalz ist die Reaction unbedeutend, selbst wenn man bis zum Kochen erwärmt, nimmt man aber 7 At. Säure auf 1 At. Salz, das ist ungefähr 2 bis 2½ Th. derselben, so scheidet sich fast augenblicklich ein schweres blafsgelbes Pulver ab, welches wahrscheinlich nur ein Gemenge von schwefelsaurem und chromsaurem Bleioxyd ist. Es kann indefs, selbst durch concentrirte Schwefelsäure, wenn diese auch damit ge-

kocht wird, nicht weiter zerlegt werden, und auch die Zusammensetzung scheint stets dieselbe zu seyn; denn es gab, obwohl von zwei verschiedenen Operationen herrührend:

1.	2.	
92,44	92,60	schwefelsaures Bleioxyd
7,56	7,40	chromsaures Bleioxyd.

Da jedoch dieser Zusammensetzung eine sehr ungewöhnliche Formel entspricht, so ist es wohl nur als ein Gemenge zu betrachten.

Man sieht hieraus, dafs es nicht vortheilhaft wäre, die Zerlegung des Bleisalzes mit verdünnter Schwefelsäure zu bewerkstelligen, da man mehr Zeit hiezu bedarf und noch überdiefs beiläufig 8 Proc. Bleisalz verliert. Bemerkenswerth bleibt es jedoch immer, dafs sowohl bei Anwendung concentrirter als verdünnter Schwefelsäure die Zerlegung erst recht rasch vorwärts schreitet, wenn hiezu eine weit gröfsere Menge dieser Säure angewendet wird, als zur Bildung des schwefelsauren Bleioxyds nothwendig ist. Wenn man das oben angeführte Verhalten näher beachtet, welches eine Flüssigkeit beim Abdampfen befolgt, die aus Schwefelsäure, Chromsäure und Wasser besteht, so mufs man daraus schliefsen, dafs die Schwefelsäure bei einem gewissen Wassergehalte keine oder nur wenig Chromsäure zu lösen vermag. Diese schon an sich befremdende Erscheinung mufs noch mehr auffallen, da sich eine bedeutende Menge Chromsäure in concentrirter Schwefelsäure lösen kann, indem sie damit, schon bei gewöhnlicher Temperatur eine schöne dunkelrothe Flüssigkeit bildet. Es folgt also hieraus, dafs die Chromsäure nur in einer Schwefelsäure von gewisser Concentration unlöslich oder wenigstens nur sehr wenig löslich ist, dafs diefs aber sowohl bei einem gröfseren, als auch bei einem geringeren Wassergehalte in reichlichem Maafse der Fall ist. Diefs vorausgesetzt, mufs auch concentrirte Schwefelsäure, in

der eine hinreichende Menge Chromsäure aufgelöst wurde, beim Zusetzen einer gröfseren Menge Wasser, den gröfsten Theil dieser Säure fahren lassen, beim Hinzufügen von einer noch gröfseren Menge Wasser aber mufs sich alles wieder auflösen. Diefs geschieht auch wirklich, denn setzt man zu einer solchen Lösung von Chromsäure in Schwefelsäure nach und nach etwas Wasser hinzu, so schlägt sich plötzlich eine solche Menge Chromsäure nieder, dafs die Flüssigkeit davon anfangs ganz breiartig ist, bei Zusatz von mehr Wasser aber wird wieder alles gelöst. Dieses Verhalten der beiden Säuren in ihrer wäfsrigen Lösung macht eigentlich die obige Bereitung der Chromsäure möglich, denn würde sich diese in desto gröfserer Menge in Schwefelsäure lösen, je concentrirter diese ist, so würde sie sich beim Abdampfen nicht abscheiden lassen, da die Hitze, bei welcher die Schwefelsäure weggetrieben werden könnte, auch schon die Chromsäure zerlegte.

Obwohl es keinem Zweifel unterliegt, dafs die karmoisinrothen Krystalle der Chromsäure keine chemisch gebundene Schwefelsäure enthielten, so ist es doch sehr wahrscheinlich, dafs es eine solche Verbindung giebt; diese ist aber dann nicht roth, sondern gelbbraun. Bringt man nämlich etwas Chromsäure in ganz bleifreie Schwefelsäure, so löst sich dieselbe darin mit rother Farbe schon bei gewöhnlicher Temperatur; bringt man aber nach und nach mehr Chromsäure in diese Lösung, so nimmt dieselbe eine gelbbraune Farbe an, und nach mehreren Stunden hat sich ein eben so gefärbtes Sediment gebildet, während die darüber schwebende Flüssigkeit eine nur ganz unbedeutende Menge Chromsäure enthält. Dieser gelbbraune Niederschlag ist in concentrirter Schwefelsäure nicht weiter löslich; wird derselbe aber damit ungefähr bis 250° erwärmt, so löst er sich auf und scheidet sich beim Erkalten zum Theil wieder aus. Ein Tropfen Wasser auf denselben gebracht, scheidet augen-

blicklich rothe Chromsäure aus. Derselbe braune Körper bildet sich auch, wenn man wasserfreie Schwefelsäure mit Chromsäure zusammenbringt. Es ist mir zwar bisher nicht möglich gewesen diesen Körper vollkommen zu isoliren; einige Analysen aber, welche unter abgeänderten Umständen angestellt wurden, haben gezeigt, dafs derselbe höchst wahrscheinlich durch die Formel

$$CrO_3\ ,\ 3SO_3$$

dargestellt werden könne, woraus folgt, dafs sich die Chromsäure gegen die Schwefelsäure wie eine Basis verhält.

VI. *Ueber eine neue oxygenirte Säure des Chroms; von Hrn. Barreswil.*

Wenn man oxygenirtes Wasser, beladen mit 10- bis 15fachem Volum Sauerstoff, in eine Lösung von Chromsäure giefst, so verändert sich die gelbe Farbe dieser Säure sogleich in eine der tiefsten indigblauen, von äufserster Vergänglichkeit, denn oft verschwindet sie augenblicklich, während zugleich eine reichliche Entwicklung von Sauerstoff stattfindet. Durch Auffangung des Gases, welches sich bei Einwirkung einer gewogenen Menge von saurem chromsauren Kali auf ein sehr saures oxydirtes Wasser entwickelte, ist es gelungen, die wahrscheinliche Formel der neuen Verbindung aufzufinden. Die Operation geschah mittelst des von Gay-Lussac und Thénard angegebenen Apparats zur Analyse organischer Substanzen. Das oxydirte Wasser wurde in die Röhre gegossen, und das Bichromat, mittelst des bekannten sinnreichen Hahns, in Stücken hineingebracht. 1 Aequivalent des Bichromats entwickelt, bei Einwirkung auf einen Ueberschufs von sehr saurem oxydirten Wasser 4

Aequivalente Sauerstoff, und giebt 2 Aeq. Chromsalz und 4 Aeq. Sauerstoff:

$$KO.2CrO_3 + \bar{A} = KO\bar{A} + Cr_2O_3\bar{A} + O_4 \quad . \; . \; ^1).$$

Von 4 Aeq. Sauerstoff werden 3 durch die Chromsäure und 1 durch das oxydirte Wasser geliefert. Betrachtet man die entwickelte Menge Sauerstoff als Ausdruck einer einfachen Zerfällung, so wird man zu der Formel Cr_2O_7 geführt.

Der Verf. hat sich übrigens versichert, dafs das oxygenirte Wasser nicht zersetzt wird, weder vor noch nach der Reaction, und dafs sich auch nichts durch die Zersetzung der neuen Verbindung bildet.

Alle Versuche zur Isolirung der Ueberchromsäure im Zustande der Reinheit waren vergebens. Sie liefs sich nicht anders als in Wasser gelöst darstellen. Eine der merkwürdigsten Eigenschaften der Ueberchromsäure ist: dafs sie sich in Aether löst und diesem eine der intensivsten blauen Farbe mittheilt.

Nichts ist einfacher als die Bereitung der blauen ätherischen Lösung, die weit stabiler als die wäfsrige ist. Man löst Bariumhyperoxyd in Chlorwasserstoffsäure, unter Befolgung der von Thénard angegebenen Vorsichtsmafsregeln. Man übergiefst das so erhaltene unreine oxydirte Wasser mit einer Schicht Aether, giefst nun ein wenig einer Lösung von saurem chromsauren Kali nach und nach hinzu, und vermengt beide Flüssigkeiten. Der Aether nimmt die blaue Verbindung vollständig auf und das Wasser entfärbt sich. Der Aether löst weder das oxygenirte Wasser, noch das Chromsalz, noch die Chlorwasserstoffsäure; er nimmt nur die Ueberchromsäure und Wasser auf.

Beim Abdampfen der ätherischen Lösung wird der Aether vollständig verflüchtigt; allein plötzlich verschwindet die blaue Farbe, Sauerstoff entweicht und Chromsäure

1) $\bar{A}$ bezeichnet Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure u. s. w.

bleibt zurück. Die Zersetzung geht also, wie man sieht, in reinem Wasser nicht so weit als in sauren Flüssigkeiten.

In Gegenwart starker Basen geschieht die Zersetzung der Ueberchromsäure noch rascher, so daſs Alles glauben läſst, die blaue Verbindung sey keine Säure, sondern eine Verbindung von oxygenirtem Wasser und Chromsäure. Die Reaction geschieht unter Entwicklung von Sauerstoff und Bildung eines Chromats der angewandten Base. Ammoniak und Pflanzenalkalien können sich, in Alkohol und Aether, mit der Ueberchromsäure verbinden; sie bilden instabile Verbindungen, aus denen stärkere Säuren die blaue Säure austreiben. Das Chininsalz ist das stabilste; es ist löslich in Alkohol, unlöslich in Aether, und kann, ohne Verlust seiner Eigenschaften, isolirt und getrocknet werden.

Auch die Vanadinsäure giebt auf ähnliche Weise eine überoxydirte Verbindung, die aber eine intensive rothe Farbe besitzt. (Aus einem Briefe an Hrn. Pelouze. *Compt. rend. T. XVI p.* 1085.)

VII. *Ein Mittel, Ceroxyd vom Didymoxyd zu trennen; von L. L. Bonaparte.*

Seit einiger Zeit beschäftige ich mich mit dem Studium mehrer valeriansaurer Metallsalze, namentlich des Ceriums, als ich durch Zeitschriften Hrn. Mosander's Entdekkung des Didyms kennen lernte [1]). Ich war so glücklich in einer concentrirten Lösung der Valeriansäure ein Mittel zur Trennung des Ceroxyds im Zustande der Reinheit vom Didymoxyd aufzufinden. Die Valeriansäure besitzt nämlich eine sonderbare und unerwartete Ver-

1) Annalen, Bd. LVI S. 503.

wandtschaft zum Ceroxyd, denn sie fällt dasselbe reichlich aus einer concentrirten Lösung in Salpetersäure, die zugleich Didymoxyd enthält. Der gelblichweifse Niederschlag besteht nur aus valeriansaurem Ceroxyd, und man braucht denselben nur zu waschen und bei Ausschlufs der Luft stark zu glühen, um das Ceroxyd im Zustande der Reinheit zu erhalten. Diefs Oxyd ist sehr blafsgelb, wie das des Hrn. Mosander, der indefs bekennt noch kein Mittel gefunden zu haben, die Oxyde des Ceriums, Lanthans und Didyms vollständig von einander zu trennen.

Das Didymoxyd bleibt gelöst in der sauren Flüssigkeit, aus welcher das valeriansaure Ceroxyd gefällt worden. Ein Theil des Ceroxyds bleibt indefs dem Didymoxyd beigemengt, denn die Valerianate dieser beiden Metalle sind etwas löslich in Wasser und mehr noch in sauren Flüssigkeiten, besonders das des Didyms, welches in schwachen Säuren weit löslicher ist, als das des Ceroxyds. Indefs kann man mittelst der Valeriansäure das Didymoxyd rein erhalten, obgleich schwieriger als das des Ceriums.

Ich schliefse mit der Bemerkung, dafs man, um aus einer salpetersauren Lösung von Cer- und Didymoxyd das valeriansaure Ceroxyd rein zu erhalten, man diefs Salz durch eine wäfsrige und concentrirte Lösung von Valeriansäure fällen mufs; mit einem löslichen Valerianat würde man auch das Didym niederschlagen, da dieses als Valerianat in neutralen Lösungen sehr wenig löslich ist. Es ist also die grofse Löslichkeit des valeriansauren Didymoxyds in sauren Flüssigkeiten und die geringere Löslichkeit des analogen Ceroxydsalzes, worauf die leichte Darstellung des Ceroxyds im Zustande der Reinheit beruht. (*Compt. rend. T. XVI p.* 1008.)

VIII.

VIII. *Ueber die Buttersäure; von HH. Pelouze und Gélis.*

(*Compt. rend. T. XVI p.* 1262.)

Die Buttersäure wurde i. J. 1814 von Hrn. Chevreul unter den Producten der Verseifung der Butter entdeckt. Seit jener Zeit ist sie kein Gegenstand einer ausgedehnteren Arbeit gewesen, ohne Zweifel wegen der Langwierigkeit und Schwierigkeit ihrer Darstellung, die in der That so grofs sind, dafs noch jetzt die Buttersäure zu den Substanzen gehört, die man am seltensten in den chemischen Laboratorien findet.

Indefs hat Hr. Simon einige Eigenschaften des Butteräthers kennen gelehrt, die Hr. Chevreul, der diesen nicht rein besafs, nur unvollkommen kannte.

Hr. Bromeis hat im Giefsener Laboratorium eine Analyse des buttersauren Baryts wiederholt, an einigen schönen Krystallen, die Hr. Chevreul selbst dargestellt und Hrn. Liebig gegeben hatte [1]).

Andererseits hat Hr. Nöllner unter dem Namen *Pseudo-Essigsäure* eine eigenthümliche, aus der freiwilligen Gährung des weinsauren Kalks entstandene Säure beschrieben; und Hr. Berzelius hat an einer ihm von Hrn. N. übersandten Probe des pseudo-essigsauren Bleis erkannt, dafs die von diesem Chemiker entdeckte Säure ein Gemenge von Essigsäure und Buttersäure sey [2]).

Bei Wiederholung der Versuche von Hrn. Frémy über die merkwürdige Modification des Zuckers in Gegenwart thierischer Membranen, und der HH. Boutron und Frémy über die Milchgährung haben wir mehr sonderbare Thatsachen beobachtet. Obwohl nämlich die Umwandlung des Milchzuckers in Milchsäure unter Einwir-

1) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. XXXXII S. 46.
2) Jahresbericht, No. 22 S. 229.

kung des Käsestoffs zuweilen einfach und vollständig ist, so sind doch auch häufig, und ohne dafs man unter andern als den von jenen Chemikern angegebenen Umständen zu arbeiten braucht, die Reactionen sehr verwickelt.

Alle Substanzen, die Milchsäure liefern können, haben gleiche Zusammensetzung mit dieser, oder, wenn sie von ihr abweichen, so ist es nur in einem etwas gröfseren oder geringeren Gehalt an Wasser. Die Milchgährung besteht also aus einer einfachen Molecular-Aenderung mit oder ohne Fixation von Wasser, immer aber ohne Gasentwicklung; und dennoch haben wir sie in vielen Fällen aufbrausend gesehen wie die Weingährung, und merkwürdigerweise haben wir immer freien Wasserstoff unter den gasigen Producten gefunden.

Diese Thatsache hat uns an eine bisher unerklärt gebliebene Beobachtung des Hrn. Desfosses erinnert. Derselbe hat nämlich bei analogen Gährungen eine schwache Entwicklung von Wasserstoff nachgewiesen; allein da wir bei unsern Versuchen diefs Gas zuweilen in sehr grofser Menge erhielten, so mufsten wir der Ursache davon nachgehen, und wir waren so glücklich zu finden, dafs sie in einer neuen Gährung liegt, während welcher statt des Zuckers, der verschwindet, eins der Producte der thierischen Organisation, eine der Säuren der Butter, kurz, Buttersäure selbst entsteht.

Diese Beobachtung wird nothwendig einen wichtigen Platz in dem jetzigen Streit über die Fettbildung bei den Thieren einnehmen. Ohne irgend über die Mittel, welche die Natur zu den so zahlreichen Umwandlungen der Nahrungsstoffe anwendet, absprechen zu wollen, können wir doch die Bemerkung nicht unterdrücken, dafs die Umwandlung des Zuckers in Buttersäure ohne Vermittlung irgend einer beträchtlichen Temperatur-Erhöhung geschieht, ohne irgend eines der energischen Reagenzien, die das Gleichgewicht und die Lebensthätigkeit der thierischen Oeconomie zu zerstören vermögen, dafs sie viel-

mehr unter sehr einfachen Bedingungen und mit Stoffen, welche die lebende Natur selbst darbietet, vor sich geht.

Wenn diese Ansicht für sich einige Wahrscheinlichkeit hat, so begreift man, dafs es sich mit den gewöhnlichen fetten Säuren in Bezug auf die Buttersäure und die Zuckerarten eben so verhalten kann, gleich wie auf das Amylum, das in so manchen Beziehungen diesen letzteren Körpern nahe kommt.

Nach vielen Versuchen über die beste Art, aus Zukker die gröfstmögliche Menge von Buttersäure zu ziehen, sind wir bei folgender Methode stehen geblieben.

Man mengt eine Zuckerlösung (*marquant* 10° *au pèse-sirop*) mit einer kleinen Menge Käsestoff und so viel Kreide, dafs alle später entstehende Buttersäure gesättigt wird. Diefs Gemenge setzt man einer constanten Temperatur von 25° bis 30° C. aus; bald erleidet es bedeutende Aenderungen. Die Gährung, die anfangs eine Schleimgährung, und bald darauf eine Milchgährung ist, wird nach und nach eine Butter (säure) gährung; diese Zersetzungen erfolgen bald nach einander, bald gleichzeitig, ohne dafs es möglich wäre, ihren Gang zu regeln. Die Entwicklung der Gase wird reichlicher, und, wenn man sie untersucht, findet man, dafs ein Zeitpunkt eintritt, wo sich freier Wasserstoff bis zum Drittel des Volums der Kohlensäure entwickelt. Zu dieser Zeit ist die Buttergährung in ihrer ganzen Kraft; wenn endlich nach Ablauf mehrer Wochen alle Wasserstoff-Entwicklung aufgehört hat, ist die Operation beendet, und die Flüssigkeit enthält nichts, so zu sagen, als buttersauren Kalk.

Da wir bemerkt zu haben glaubten, dafs die Umwandlung des Zuckers in Buttersäure desto leichter geschah als wir mit beträchtlicheren Massen operirten, haben wir solche Quantitäten Zucker der Gährung unterworfen, dafs wir uns 20 bis 25 Kilogrm. buttersauren Kalk verschaffen konnten.

Die Darstellung der Buttersäure aus dem buttersauren Kalk ist leicht. Sie geschieht wie folgt.

Man zerrührt 1 Kilogrm. buttersauren Kalk in 3 bis 4 Kilogrm. Wasser, dem 3- bis 400 Grm. käuflicher Chlorwasserstoffsäure zugesetzt werden. Man bringt diefs Gemenge in ein Destillationsgefäfs und unterwirft es dem Sieden, worin man es so lange unterhält, bis etwa 1 Kilogrm. Flüssigkeit übergegangen ist. Diese Flüssigkeit ist ein Gemenge von Wasser, Buttersäure, nebst einer kleinen Menge von Chlorwasserstoffsäure und Essigsäure. Man setzt ihr Chlorcalcium hinzu, welches die Bildung zweier Flüssigkeiten von ungleicher Dichtigkeit veranlafst. Die obere ist Buttersäure, die untere enthält die übrigen Substanzen. Man nimmt die leichtere ab und unterwirft sie in einer Tubulaturretorte, die mit einem Thermometer versehen ist, der Destillation. Die ersten Portionen des Destillats sind mehr oder weniger wäfsrig. Der anfangs nicht hohe Siedpunkt steigt rasch auf 164° C., und auf diesen Punkt bleibt derselbe fast ganz stationär. Diefs ist eine Anzeige, dafs die Säure von nun an concentrirt ist. Man sammelt sie für sich, und treibt die Destillation so weit, dafs die Retorte nur noch eine geringe Menge Säure, gemengt mit etwas Farbstoff, Chlorcalcium und buttersauren Kalk, enthält.

Die Säure, die, um sie von einigen Spuren Chlorwasserstoffsäure zu befreien, eine Zeit lang im Sieden erhalten worden, wird abermals destillirt. Sie ist nun vollkommen rein.

Die ersten Portionen des Destillats sind nicht verloren; sie dienen zur Bereitung von buttersauren Salzen, oder, gemischt mit Chlorcalcium, zur Darstellung einer neuen Quantität concentrirter Buttersäure.

Zusammensetzung der Buttersäure.

Hr. Chevreul hat die Buttersäure nicht im freien Zustand, sondern gebunden an Metalloxyde, analysirt,

und daraus für die reelle Säure, wie sie in den wasserfreien Salzen, z. B. dem Bleisalz, existirt, die Formel $C_8 H_{11} O_3$ abgeleitet.

Statt dieser Formel hat Hr. Berzelius die Formel $C_8 H_{10} O_3$ vorgeschlagen, um die ungerade Zahl von Wasserstoffatomen verschwinden zu lassen.

Hr. Bromeis ist zu einem andern Resultat geführt worden. Er nimmt die Formel $C_8 H_{12} O_3$ an [1]).

Wir glauben behaupten zu können, dafs keine dieser drei Formeln richtig sey, und dafs man sie ersetzen müsse durch die: $C_8 H_{14} O_3 . H_2 O$, welche das Monohydrat der Buttersäure vorstellt. Die zur Ausmittlung dieser Zusammensetzung dienenden Analysen wurden mit grofser Sorgfalt angestellt und auf viele Weise controlirt. Sie stehen im Einklang mit der Zusammensetzung des buttersauren Silberoxyds, des Buttersäure-Aethers und des buttersauren Methylens [2]).

Wir beeilen uns hinzuzufügen, dafs schon Chevreul bei den neutralen buttersauren Salzen das Verhältnifs 1:3 zwischen dem Sauerstoff der Basen und dem der Buttersäure aufser Zweifel gesetzt, und auch das Vorhandenseyn von 8 Atomen Kohlenstoff in jedem Atom Säure wahrscheinlich gemacht hat.

Die Zusammensetzung der Buttersäure, die beträchtliche Menge derselben, die bei mehren Versuchen auf ein Drittel des Gewichts des Zuckers stieg, die Entwicklung von freiem Wasserstoff und von Kohlensäure (aufser der von der Kreide ausgegebenen) lassen voraussetzen, dafs der Zucker unter längerer Einwirkung der Fermente sich auf folgende Weise zersetzt:

$$\underbrace{C_{12} H_{28} O_{14}}_{\text{Glucose.}} = \underbrace{C_8 H_{14} O_3 . H_2 O}_{\text{Buttersäure.}} + 4 CO_2 + 8 H + 2 H_2 O.$$

1) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. XXXXII S. 46.

2) Die freie Buttersäure ist isomer mit dem Essigäther und dem Aldehyd. Wir haben vergebens versucht sie mit der ersteren dieser Substanzen hervorzubringen.

Diese Formel drückt übrigens offenbar nur das Endresultat aus, denn, wie wir gesehen, gehen der Butter(säure) gährung mehre andere Gährungen voraus.

Die Eigenschaften der freien Buttersäure sind mit großser Genauigkeit und großser Sorgfalt von Chevreul beschrieben worden, so dafs es leicht war, uns von der Einerleiheit der durch Verseifung der Butter gebildeten Säure mit der aus der Gährung des Zuckers entstandenen zu überzeugen. Um indefs bei uns hierüber keinen Zweifel übrig zu lassen, haben wir unsere Säure verglichen mit einer Portion Säure, die eigends zu dem Zweck aus Butter bereitet war. Zwischen den nach beiden Arten dargestellten Säuren haben wir nicht den mindesten Unterschied entdecken können.

Die Buttersäure ist eine vollkommen farblose, vollkommen durchsichtige Flüssigkeit von gröfser Beweglichkeit und einem Geruch, der zugleich an den der Essigsäure und der Butter erinnert. Sie ist in jedem Verhältnifs löslich in Wasser, Alkohol und Holzgeist. Sie siedet, unter dem gewöhnlichen Druck, bei 164° C., und destillirt ohne merkliche Veränderung. Ihr Dampf ist entzündlich und brennt mit blauer Flamme.

Eine anhaltende Kälte von —20° C. ändert nicht den Zustand der Buttersäure; ihr Geschmack ist stark sauer und brennend. Die Oberhaut wird von ihr angegriffen und zerstört wie von den stärksten Säuren. Ihre Dichte ist 0,963 bei 15° C.

Concentrirte Schwefelsäure verändert bei gewöhnlicher Temperatur die Buttersäure nicht; erst bei erhöhter Wärme sieht man Anzeigen von Zersetzung eintreten; auch dann noch destillirt die Buttersäure gröfstentheils über.

Chlor verändert rasch die Buttersäure. Läfst man einige Tropfen der Säure in eine mit Chlor gefüllte Flasche fallen, so bemerkt man sogleich die Bildung einer grofsen Menge Chlorwasserstoffsäure, und die Wände

der Flasche bekleiden sich mit einer Menge Krystalle, die von einer zähen schwachgelben Flüssigkeit benäfst sind. Diese Krystalle sind Kleesäure, die Flüssigkeit ist eine eigenthümliche Säure, die Chlor unter ihren Bestandtheilen enthält. Sie ist fast unlöslich in Wasser, löslich in jedem Verhältnifs in Alkohol. Kali, Natron und Ammoniak verbinden sich mit ihr zu in Wasser löslichen Salzen. Diese chlorhaltige Säure soll Gegenstand einer späteren Untersuchung seyn [1]).

Jod löst sich in der Wärme in Buttersäure und scheidet sich in der Kälte wieder aus. Die Reaction zwischen beiden Körpern ist sehr langsam und sehr schwierig. Indefs bemerkt man doch die Bildung einer kleinen Menge Jodwasserstoffsäure.

Hrn. Chevreul's Beobachtungen über die Verbindungen der Buttersäure mit Basen haben wir wenig hinzuzufügen. Wenn uns noch einige Zweifel über die Einerleiheit der aus der Butter gewonnenen Säure mit der aus dem Zucker entstehenden übrig blieben, so würden sie verschwinden durch die Gleichheit unserer Resultate mit denen des Hrn. Chevreul.

Der buttersaure Kalk ist in ziemlich beträchtlicher Menge löslich in kaltem Wasser. Diese Löslichkeit nimmt indessen ab, so wie die Temperatur der Lösung steigt, und wenn sie bis zum Siedpunkt gestiegen ist, scheidet sich fast die gesammte Menge des Salzes in durchscheinenden Prismen ab. Diese Eigenschaft ist von Herrn Chevreul angegeben, und wir haben sie an buttersaurem Kalk, der mit der durch Gährung erhaltenen Säure bereitet und sehr rein war, bestätigt gefunden.

Der buttersaure Kalk verliert sein Krystallwasser

1) Die Buttersäure absorbirt das Chlor mit ungemeiner Leichtigkeit. Die Absorption ist so rasch, dafs, wenn die Sonne nicht durch Wolken verdeckt ist, beim raschesten Strom von Chlor lange Zeit nichts von diesem Gase zu dem Gefäfse hinaustritt, in welches die Säure gegossen worden.

ziemlich leicht; er eignet sich wohl zur Bestimmung des Sättigungsvermögens der Buttersäure. Der trocknen Destillation unterworfen, giebt er unter andern Producten ein flüchtiges Oel vom Geruch der Labiaten. Auch dieses Oel ist von Hrn. Chevreul angegeben.

Der buttersaure Baryt krystallisirt in langen abgeplatteten Prismen von vollkommener Durchsichtigkeit, und 4 At. Krystallwasser enthaltend. Bei einer Wärme unter 100° schmilzt er zu einem durchsichtigen Glase. Er erzeugt auf der Oberfläche von Wasser dieselben Bewegungen wie der Kampher, und wenigstens in gleicher Stärke. Auch dieses hat schon Hr. Ch. bemerkt.

Das buttersaure Kali ist zerfliefslich, aber viel weniger als das essigsaure. Es erzeugt in Silber- und Quecksilberoxydulsalzen weifse glänzende Flitterchen, die den Niederschlägen des essigsauren in denselben Salzen ähnlich sind.

Das buttersaure Silberoxyd kann leicht gewaschen und getrocknet werden. Diefs Salz eignet sich am besten zur Analyse. Seine Zersetzung durch Wärme geschieht ohne Deflagration. Das beim Glühen zurückbleibende Silber ist in den an der Luft gelegenen Theilen vollkommen weifs und rein. Um aber ein genaues Resultat zu haben, mufs man das Metall in Salpetersäure lösen und abermals mit Vorsicht glühen, weil eine kleine Menge Kohle, vom Silber umhüllt, immer der Verbrennung entgeht.

Das buttersaure Bleioxyd, welches man bei Einschüttung von Buttersäure in eine Lösung von essigsaurem Blei erhält, scheidet sich in Form einer farblosen Flüssigkeit von grofser Dichtigkeit aus. Es hält sich lange so. Durch Abgiefsen kann man es leicht auswaschen. Getrocknet bei 130° C. besteht es aus 1 Aeq. Säure und 1 Aeq. Bleioxyd.

Das buttersaure Kupferoxyd ist sehr wenig löslich in Wasser. Man erhält es direct oder durch Doppelzer-

setzung, indem man ein Kupfersalz in eine Lösung von buttersauren Kali giefst. Es bildet sich ein bläulichgrüner Niederschlag, den man, nach Auflösung in siedendem Wasser, krystallisiren lassen kann. Diefs Salz hat zur Formel: $=CuO.C_8H_{14}O_2.2H_2O$; Wärme raubt ihm eins dieser Wasseratome; der zweite geht erst fort, wenn sich das Salz selbst zersetzt.

Die buttersaure Bittererde ist sehr löslich in Wasser. Sie krystallisirt in schönen weifsen Blättchen, vom glimmerigen Ansehen der Borsäure, und enthält 5 At. Wasser, welche sie in der Wärme verliert. Buttersaures Ammoniak ist zerfliefslich wie das Kalisalz.

Sehr sonderbar sind die Erscheinungen, welche die Buttersäure mit Alkohol, Holzgeist und Glycerin darbietet.

Buttersäure-Aether. (*Ether butyrique.*)

Die Aetherbildung aus Alkohol durch Buttersäure geschieht nur langsam und schwierig. Fügt man aber dem Gemenge beider Substanzen eine gewisse Menge Schwefelsäure hinzu, so ist die Bildung des Buttersäure-Aethers so gut wie augenblicklich. Bringt man z. B. 100 Grm. Buttersäure mit 100 Grm. Alkohol und 50 Grm. concentrirter Schwefelsäure zusammen und erhitzt das Gemenge, so zerfällt dasselbe sogleich in zwei Flüssigkeiten von ungleicher Dichte. Die leichtere von ihnen ist nichts anderes als Buttersäure-Aether, und das Gewicht desselben kommt fast dem der angewandten Buttersäure gleich.

Noch sonderbarer ist es, dafs die Gegenwart einer gewissen Menge Wasser, selbst einer sehr beträchtlichen, kein Hindernifs für diese Aetherbildung ist. So kann in dem angeführten Beispiel die Menge des Wassers noch über die der Schwefelsäure gehen, ohne dafs die wirklich aufserordentliche Fähigkeit dieser Säure zur Aetherbildung aus Alkohol abnimmt. Es giebt keinen andern Fall

von einer so raschen und leichten Bildung eines zusammengesetzten Aethers.

Man begreift die Wichtigkeit der obigen Thatsachen für die Discussion über die Erscheinungen der Aetherbildung, die grofse Stütze, die sie den sinnreichen Ansichten des Hrn. Mitscherlich über eine der delicatesten Theorien der organischen Chemie verleihen.

Der Buttersäure-Aether, erhalten wie angegeben, braucht zu seiner Reinigung nur mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und der Destillation unterworfen zu werden.

Seine Haupteigenschaften sind folgende: Er ist flüssig, farblos, sehr beweglich, sehr entzündlich, angenehm riechend, ähnlich wie Ananas, wenig löslich in Wasser, unbegränzt löslich in Alkohol und Holzgeist. Er siedet bei 110°, die Dichte seines Dampfes ergab sich =4,04. Vier Volume dieses Dampfs repräsentiren ein Molecül Aether.

Aklalische Laugen, selbst siedend, zersetzen ihn nur langsam, dabei die gewöhnlichen Producte der Zersetzung zusammengesetzter Aether gebend. Seine Formel ist

$$=C_8H_{14}O_3 . C_4H_{10}O.$$

Buttersaures Methylen.

Buttersaures Methylen läfst sich eben so leicht und auf ähnliche Art reinigen wie der Buttersäure-Aether. Das Gemenge von Buttersäure mit Holzgeist und Schwefelsäure giebt sogleich zur Entstehung und Abscheidung einer beträchtlichen Menge buttersauren Methylens Anlafs.

Der Holzgeist-Butteräther hat zur Formel:

$$C_8H_{14}O_3 . C_2H_6O.$$

Er ist farblos, flüssig, entzündlich, von eigenthümlichem Geruch, der einige Aehnlichkeit mit dem des Methyl-Alkohols besitzt. Er ist kaum löslich in Wasser, unbegränzt löslich in Alkohol und Holzgeist, siedet gegen

102° C., hat in Dampfgestalt die Dichte =3,52, und sein Molecül repräsentirt 4 Volume Dampf.

Die ganz aufserordentliche Leichtigkeit, mit welcher die Buttersäure, unter dem Einflufs von Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure, den Alkohol oder Holzgeist in Aether umwandelt, hat uns veranlafst einige Combinationen derselben Ordnung mit den Substanzen zu versuchen, die man insgemein als der *Reihe der Alkohole* angehörig betrachtet. Diefs sind besonders das Kartoffelöl, das Aethal und das Glycerin. Das Studium der Producte dieser Reactionen wird den Inhalt einer zweiten, demnächst erscheinenden Abhandlung ausmachen; für jetzt begnügen wir uns mit einigen Bemerkungen in Betreff der Einwirkung der Buttersäure auf das Glycerin.

Wenn man ein Gemenge aus diesen beiden Substanzen und concentrirter Schwefelsäure schwach erwärmt, und darauf mit einer grofsen Menge Wasser verdünnt, so sieht man sogleich die Flüssigkeit ein schwach gelbes Oel absondern, welches man mit vielem Wasser waschen kann, da es darin ungemein wenig löslich ist.

Diese fette Substanz ist in allen Verhältnissen löslich in wasserfreiem Alkohol und in Aether, und wird aus beiden durch Wasser mit Leichtigkeit abgeschieden.

Verseift durch Aetzkali, zieht man daraus Buttersäure und Glycerin. Die Bildung findet bei gewöhnlicher Temperatur statt, wenn man in ein Gemenge von Glycerin und Buttersäure einen Strom Chlorwasserstoffgas leitet. Wasser scheidet aus diesem Gemenge sogleich eine beträchtliche Quantität der neuen fetten Materie ab.

Die Bildung dieser Substanz, die Umwandlung derselben durch Alkalihydrate in Buttersäure und Glycerin, und noch einige Umstände, veranlassen uns, sie für dieselbe fette Substanz zu halten, die Hr. Chevreul in der Butter entdeckt und *Butyrin* genannt hat. Indefs sprechen wir diese Meinung mit Vorbehalt aus; denn einerseits ist das Butyrin noch nicht im Zustande der Rein-

heit dargestellt, seine Elementarzusammensetzung noch unbekannt, und andererseits, wenn auch das Glycerin als Hydrat oder als Sulfoglycerat des Kalks wohl bekannt ist, so ist doch die Wassermenge, welche es verlieren mufs, um sich mit den Säuren zur Bildung neutraler fetter Substanzen zu verbinden, noch nicht hinreichend ausgemittelt, was man dem immer sehr beträchtlichen Gewicht des Aequivalents der neutralen fetten Körper zuschreiben mufs.

Zusatz. In Folge der Lesung vorliegender Abhandlung in der Pariser Academie haben Hr. Payen und Hr. Dumas eine Discussion eröffnet, aus welcher hier nur herausgehoben seyn mag, dafs Letzterer den ersten Fall der künstlichen Bildung einer fetten Säure als seine Entdeckung in Anspruch nimmt, nämlich die Bildung der *Valeriansäure* aus Fuselöl, und dabei macht er zugleich die Bemerkung, er habe sich durch spätere Analysen überzeugt, dafs die *Phocensäure*, für welche ihr Entdekker, Chevreul, die Formel $C_{10}H_{16}O_4$ aufstellte, die Zusammensetzung $C_{10}H_{20}O_4$ besitzt, und mithin identisch ist mit der *Valeriansäure*. (*Compt. rend. T. XVI p.* 1337.)

IX. *Wunderthätiges Mosersches Bild.*

(Mitgetheilt vom Hrn. Prof. Marx in Braunschweig.)

In dem Aufsatze von L. Moser »über die Verschiedenheit der Licht- und Wärmestrahlen« in diesen Annalen, Band LVIII Seite 108, heifst es: »Eine Folge dieser fortgesetzten Wirkung des Lichts ist die merkwürdige Thatsache, welche Hr. Prof. Rauch an einem Glase beobachtet hat, das, ohne zu berühren, 14 Jahre über einem Kupferstiche sich befunden hatte. Man sah dar-

auf ein weifsliches Abbild des Kupferstichs. Dergleichen für sich, schon ohne Anwendung eines Dampfs oder anderer Hülfsmittel, wahrnehmbare Bilder sieht man auch häufig auf den innern Kapseln von Taschenuhren. Solche Bilder habe ich auf vielen Metallen, Silber, Kupfer, Messing, Neusilber, Zink, Zinn und sogar auf Gold, ferner auf Glas und Porcellan durch die unsichtbaren Strahlen in einigen Tagen entstehen lassen. Auch die gewöhnlichen Lichtstrahlen bringen sie hervor, wenn man dieselben nur in grofser Intensität darauf wirken läfst.«

So wie durch diese Beobachtungen manche sonst unbegreifliche Erscheinung ihre Erklärung findet, so möchten sie vielleicht auch hinreichen nachstehende Geschichte aufzuhellen, deren Auffallendes, ja Wunderbares sich auf andere Weise nicht füglich beseitigen läfst. In dem gehaltreichen Werke, betitelt: »*Das Land Tirol*,« das vor sechs Jahren in der Wagner'schen Buchhandlung zu Innsbruck in drei Bänden erschienen ist, heifst es Bd. I S. 402: »In dem (am Inn gelegenen) Dorfe Absam entdeckte am 17. Jänner 1797 eine Tochter des Bauern Johann Prechler plötzlich an einer Fensterscheibe ein Marienbild, einem schwarzen Kupferstiche ähnlich. Schnell verbreitete sich der Ruf durch die ganze Nachbarschaft, von allen Seiten strömten Neugierige herbei, allgemein galt es dem Volke für ein Wunder. Eine Untersuchung, veranstaltet vom Dechant in Innsbruck, dem Richter von Taur und einem Glasermeister in Gegenwart einer grofsen Menschenmenge stellte heraus, dafs an einen Betrug von Seiten des Hausbesitzers nicht zu denken sey. Der Dechant hob den Fensterflügel aus und brachte ihn nach Innsbruck zur weiteren Untersuchung, die auf Befehl des Landes-Guberniums von Sachverständigen vorgenommen wurde. Unter den letzteren befanden sich Franz von Zollinger, Professor, ein Jesuit, Martin Schöpfer, Professor der Chemie, und der bekannte Maler Joseph Schöpf. Das Resultat der Untersuchung war, dafs auf

der Fensterscheibe sich einst ein Glasgemälde befunden habe, das, früher verbleicht, auf natürlichem Wege wieder zum Vorschein gekommen sey. Ungeachtet dieses Endurtheils verbreiteten sich überall hin Kupferstiche vom Bilde des auf der Scheibe erschienenen; die ganze Bevölkerung der tirolischen Lande wurde aufgeregt, der Glaube an eine himmlische Erscheinung setzte sich unausrottbar in den Gemüthern fest. Es war eine Zeit allgemeiner Noth, eine fürchterliche Seuche raffte täglich eine Menge Menschen hinweg, das Hornvieh erkrankte und verkümmerte; General Jaubert war mit seinen Schaaren bis in die Gegend von Sterzing vorgedrungen. Um so williger erkannte man an der Madonna auf der Fensterscheibe ein Rettungszeichen vom Himmel; man stellte sie auf einem Seitenaltare der Pfarrkirche zur öffentlichen Verehrung aus, alles hoffte auf die Gnadenmutter von Absam. Und in der That, der Feind verliefs auf einmal Tirol, die Drangsale hörten auf, die Himmelshülfe schien unbezweifelt.«

X. *Seitenstück zur vorstehenden Thatsache.*

(Briefliche Mittheilung von Hrn. Meister, Prof. der Mathematik und Physik am K. Lyceum und an der K. Gewerbschule zu Freysing.)

Freysing, 19. Juni 1843.

— Die beiden ersten Hefte der Annalen für 1843 enthalten die höchst beachtenswerthen Erfahrungen und Versuche von Moser, Karsten, Knorr und Hunt über die sogenannten Thermographien, und es wird darin, S. 108, als merkwürdige Thatsache die Wahrnehmung einer durch die Sonnenstrahlen bewirkten *weifslichen Abbildung eines Kupferstichs auf dem darüber befindlichen Glase* angeführt; ich glaube daher im Interesse der Wissenschaft

folgende eigene Erfahrung als kleinen Beitrag zu diesen interessanten Versuchen und Beobachtungen auf diesem Gebiete der Physik mittheilen zu müssen.

Am 15. Februar 1841 bemerkte man in dem Fenster eines hiesigen Hauses plötzlich weifsliche Figuren von Heiligen-Bildern, und zwar aufser drei Köpfen, von denen der eine besonders deutlich sich zeigte, Spuren von Gewändern und Verzierungen, welche durch Wasser nicht entfernt werden konnten. Diese auffallende Erscheinung zog die Aufmerksamkeit des Publicums um so mehr auf sich, als ein Theil desselben das Unerklärliche zum Wunderbaren steigerte, und man sah daher von Seite der Obrigkeit zur amtlichen Verwahrung dieser Fensterscheibe, und zu einer näheren Untersuchung des Thatbestandes und seiner etwaigen Ursache sich veranlafst, aus der sich ergab, dafs der jenes Fenster im October des vorigen Jahres einsetzende Glaser früher viele alte Gläser käuflich an sich gebracht, und das fragliche Glas, »obwohl schon etwas erstockt, weil blos für einen Vorplatz bei armen Leuten gehörig, in diesem von ihm übrigens nicht näher betrachteten Zustande« verwendet hatte. Die Dimensionen dieses Fensters von weifsem Glase betragen $1\frac{1}{2}$ und $1\frac{1}{4}$ Fufs bayr.

Obwohl ich nun glaube, dafs jene Figuren schon zur Zeit des Einsetzens des Glases vorhanden waren, und ihre Entstehung der Einwirkung eines früher darunter befindlichen Gemäldes oder Kupferstiches und gleichzeitig des Sonnenlichts und der Wärme verdanken, glaube ich doch noch anfügen zu müssen: das Haus steht an der Sonnenseite, und es war das fragliche Glas fast den ganzen Winter mit Eis bedeckt, bis (etwa) zu jenem Tage, an welchem, wie an den folgenden, die Sonnenstrahlen mit ihrer ganzen Intensität darauf fielen.

XI. *Apparat zur Untersuchung der Circularpolarisation des Lichts in Flüssigkeiten; von Baden Powell.*

(Auszug aus dem *Philosoph. Magazine etc. S. III T. XXII p.* 241.)

Der in dem Folgenden beschriebene Apparat ist nicht zu genauen messenden Untersuchungen bestimmt, sondern hat nur zum Zweck, die Erscheinungen bei Einwirkung gewisser Flüssigkeiten auf das polarisirte Licht im Allgemeinen kennen zu lehren.

Man sieht ihn in Fig. 23 Taf. III abgebildet; *s* ist ein versilberter, um eine horizontale Axe drehbarer Spiegel, der das Licht von einer Flamme oder dem Himmel auffängt und senkrecht in die Höhe wirft, zunächst auf ein Nicol'sches Prisma *p* [1]), welches in dem Loche *q* angebracht ist und diefs Licht polarisirt. (Statt dieses Prisma's kann auch ein Spiegel von schwarzem Glase genommen werden, so gestellt, dafs die Lichtstrahlen unter einem Winkel von $35\frac{1}{2}{}^{\circ}$ auf ihn einfallen, wozu natürlich der Spiegel *s* eine etwas andere Lage als die abgebildete haben mufs.) Das vom Prisma durchgelassene (oder vom zweiten Spiegel reflectirte) Licht wird mittelst des Analysirers untersucht, bestehend, wie Fig. 24 im vergröfserten Maafsstabe zeigt, aus einem Kalkspathrhomboëder *r*, und einer Glaslinse *b* darüber; der Boden der kurzen Röhre, welche das Rhomboëder einschliefst, enthält ein kleines Loch von solcher Gröfse, dafs die beiden Bilder, welche im Allgemeinen entstehen, nicht über einander greifen. Die Linse *l* befindet sich in einer verschiebbaren Röhre, mittelst welcher sie in zweckmäfsigen Abstand von den Rhomboëder gebracht werden kann. *n* ist ein getheilter Kreis, der mittelst eines Arms von dem Ständer *H* getragen wird; *m* ist ein Rand

1) Annalen, Bd. XXIX S. 182 und Bd. L S. 25.

Rand mit Nonius *v*, der durch eine Schraube gedreht werden kann, um die Winkel zwischen dem Hauptschnitt des Rhomboëders und der Polarisationsebene des Lichts zu messen. Der Arm, der den Analysirer trägt, kann mittelst einer Schraube auf und nieder gelassen und festgestellt werden.

Die Röhren *t*, *t* mit den zu untersuchenden Flüssigkeiten werden gehalten von einem Rahmen, der sich um zwei Zapfen *b*, *b* dreht, um in die Bahn des Lichts gebracht, und wieder fortgenommen werden zu können. Die Röhren sind von gewöhnlicher Art, unten mit rund zugeschmolzenen Boden, und zur Seite, um fremdes Licht abzuhalten, mit einer undurchsichtigen Hülle umgeben. In eine dieser Röhren wird die zu untersuchende Flüssigkeit gegossen, z. B. Zuckerlösung, in die andere die, welche man damit vergleicht, z. B. Terpenthinöl. Durch Eingiefsen von Mehr oder Weniger der Flüssigkeit kann man die Länge ihrer Säule beliebig und leicht abändern. Diefs ist das Eigenthümliche und der Hauptvortheil dieses Instruments vor dem Biot'schen, das eine liegende, an den Enden mit Glasplatten verschlossene Röhre enthält, welche, um die Länge der Flüssigkeitssäule abändern zu können, mit einer ziemlich kostspieligen Einrichtung versehen ist. Das Powell'sche Instrument gewährt zwar keine deutlichen Bilder, aber es läfst Lichtflecke erkennen, an denen man die Farbe und Intensität studiren kann.

XII. *Ueber die durch Wirkung der Erde erregten Inductionsströme; von HH. Palmieri und Santi Linari.*

(Aus einem Briefe des Hrn. Melloni an Hrn. Arago. *Compt. rend. T. XVI p.* 1442.)

Als Hr. Faraday die elektrische Induction entdeckte, die durch schnelles Nähern und Entfernen eines Magneten und einer Kupferspirale erregt wird, sah er sogleich voraus, dafs eine solche Spirale, bei rascher Drehung im magnetischen Meridian aus der Richtung der Inclination wieder in sie zurück, ebenfalls auf einige Augenblicke von elektrischen Strömen durchlaufen werden müfste, und diese Voraussicht bestätigte sich in der That, als er die

Enden der Spirale mit einem empfindlichen Galvanometer in Verbindung setzte. Dieser schöne Versuch wurde von vielen Physikern wiederholt, namentlich von Nobili und Antinori, die ihn aus der bloſsen Anzeige von der elektrischen Induction der Magnete erriethen. Von allen Seiten suchte man die Intensität dieser durch die magnetische Kraft der Erde erregten Ströme zu verstärken, um noch andere Wirkungen als die Ablenkungen der Magnetnadel mit ihnen hervorzubringen. Die ersten glücklichen Resultate dieser Art von Untersuchungen sind, wenn ich nicht irre, die, welche ich die Ehre habe hier der Academie anzukündigen.

Nach mehrfacher Abänderung ihrer Apparate sind die HH. Palmieri und Linari bei folgender Vorrichtung stehen geblieben. Sie construirten eine Art Säule, bestehend aus einer gewissen Anzahl von Stücken von Flintenläufen, die, getrennt von einander, parallel aufgestellt, und von einem langen, mit Seide besponnenen Kupferdraht umwickelt sind, so jedoch, daſs sie auf ein Fünftel ihrer Länge, an jedem Ende, frei bleiben. Diese freien Enden sind durch Cylinder von weichem Eisen verstopft. Der Draht, welcher die übereinanderliegenden Windungen jedes Flintenlaufs bildet, geht am Ende einer jeden in gerader Linie zu seinem Anfangspunkt zurück. Er geht von einem Element zum andern, immer in gerader Linie zurücklaufend um seine Windungen wieder zu beginnen, und so bildet er mehre concentrische oder parallele Sectionen einer einzigen Art von Spirale, einer *rechts*- oder einer *links gewundenen*. Diese Elemente, zehn an der Zahl, in der uns vorgezeigten Säule, haben eine Länge von 6 Decimeter (22,0 Par. Zoll), und sind in der Mitte in gegenseitigem Abstand von $0^{m},10$ bis $0^{m},13$ befestigt an einer und derselben Holzaxe, die an den Enden auf zwei Zapfen ruht, und an der einen Seite zwei Metallstücke trägt, ganz ähnlich denen der Clark'schen Maschine. Wie bei dieser sind die Metallstücke bestimmt, die beiden Enden der Kupferspirale aufzunehmen.

Man orientirt die Elemente nach dem magnetischen Meridian, und giebt der Holzaxe, mittelst eines Systems von Rädern und Schnüren, eine rasche Rotationsbewegung.

Es ist fast überflüssig zu sagen, daſs diese ganz eigenthümliche Art von Säule, welche die Erfinder *magnet-elektro-tellurische Batterie* nennen, den Galvanometer-

nadeln weit stärkere Ablenkungen ertheilt als in dem Faraday'schen Versuch [1]). Ich schreite also sogleich zu den beiden neuen Thatsachen, welche mittelst des Erdmagnetismus hervorgebracht sind. Diese beiden Thatsachen bestehen in Erschütterungen und in Wasserzersetzung.

Um Schläge zu erhalten bedient man sich zweier Kupferdrähte, endigend in Kupfercylindern, die man in den mit gesäuertem Wasser angefeuchteten Händen hält. Die Erschütterung ist ziemlich schwach, gemeiniglich nur bis in die Fingergelenke spürbar, doch vollkommen deutlich; gewisse nervöse Personen haben sie sogar bis in die Handwurzel gefühlt. Um eine richtige Idee davon zu geben, füge ich hinzu, dafs sie ganz ähnlich derjenigen Erschütterung zu seyn scheint, welche die dickdrähtige Armatur der stärksten Clarke'schen Maschinen (was ohne Zweifel die von Hrn. Ruhmkorff construirten sind) giebt.

Die Wasserzersetzung erhält man indem man die Enden der Säule verknüpft mit zwei ziemlich dünnen, schraubenförmig aufgerollten Eisendrähten, die neben einander in eine kleine mit gesäuertem Wasser gefüllte und in einem Gefäfs mit derselben Flüssigkeit umgestülpte Glasglocke eingelassen sind. Da das Metall dieser Schraubendrähte ungemein oxydirbar ist, und die erregten elektrischen Ströme, vermöge der Natur des Apparats, abwechselnd entgegengesetzte Richtung haben, so sieht man bald diesen, bald jenen Draht mit einer gleichen Menge Gasperlen bekleidet, die sich nach und nach vergröfsern, den Draht verlassen und sich in der Wölbung der Glocke sammeln, in hinreichender Quantität, um analysirt zu werden und alle Kennzeichen des Wasserstoffs zu zeigen.

Ohne Zweifel würde die Wasserzersetzung befriedigender und vollständiger, wenn man mittelst Drähte von Gold oder Platin beide Bestandtheile des Wassers haben könnte. Es wäre selbst zu wünschen, dafs die Erschütterungen einen entschiedeneren Charakter annähmen. Ich glaube, dafs man beide Effecte mittelst einer *tellurischen Säule* bekäme, die aus einer grofsen Zahl von Flintenläufen bestände, und diese mit weit dünnerem Kupferdraht, als die Verf. anwandten, umwickelt enthielte. Es scheint selbst wahrscheinlich, dafs die HH. Linari und Palmieri mittelst ihres Apparats dahin gelangen würden,

1) Bei dem aber auch die Erde direct, ohne Vermittlung von Eisen, auf den Kupferdraht einwirkte. *P.*

Metalldrähte zum Glühen zu bringen und elektrische Funken zu erzeugen, wenn sie die Elemente vervielfältigten oder dem Kupferdraht eine gröfsere Dicke gäben und die freien Enden so verbänden, dafs die homologen, oberen oder unteren, zusammen communicirten, sonach ein einziges Element bildend, dessen Draht um so viel Mal dicker wäre als es Elemente in der Säule giebt.

Die K. Academie der Wissenschaften zu Neapel hat, auf meinen günstigen Bericht beschlossen, den HH. Linari und Palmieri die Summe von 200 Ducati (870 Francs) zu bewilligen, um ihre Untersuchungen über die Verstärkung der durch den Magnetismus der Erde erregten elektrischen Wirkungen fortzusetzen.

Berichtigungen.

Zum Aufsatz von Berzelius im Bd. LVIII:

Seite 506 Zeile 14 statt *Sauerstoff ist, nach der* etc. lies *Sauerstoff ist* 100 *und dessen specifisches Gewicht, nach der* etc.

— 512 Z. 15 st. *Borsuperoxyd* l. *Borsuperfluorid.*

Zum Aufsatz von Beetz in diesem Bande:

Seite 112 Zeile 2 von oben st. *Ränderoth* l. *Rinderoth.*

— 112 Z. 15 v. o. st. *sich* l. *sie.*

— 112 Z. 29 v. o. st. *I II* l. *I II III.*

— 117 S. 22 v. o. st. *Talk* l. *Talg.*

Zum Aufsatz von Seebeck:

Seite 190 Zeile 13 st. *halber Gröfse* l. *Drittel-Gröfse.*

Zum Aufsatz von Lenz:

Seite 214 ist die daselbst citirte Fig. 7 Taf. II nicht die auf dieser Kupfertafel befindliche (welche vielmehr zum Aufsatz von Andrews gehört), sondern folgende, die ausgelassen ward, und die daher hier im Holzschnitt nachgeholt seyn mag.

